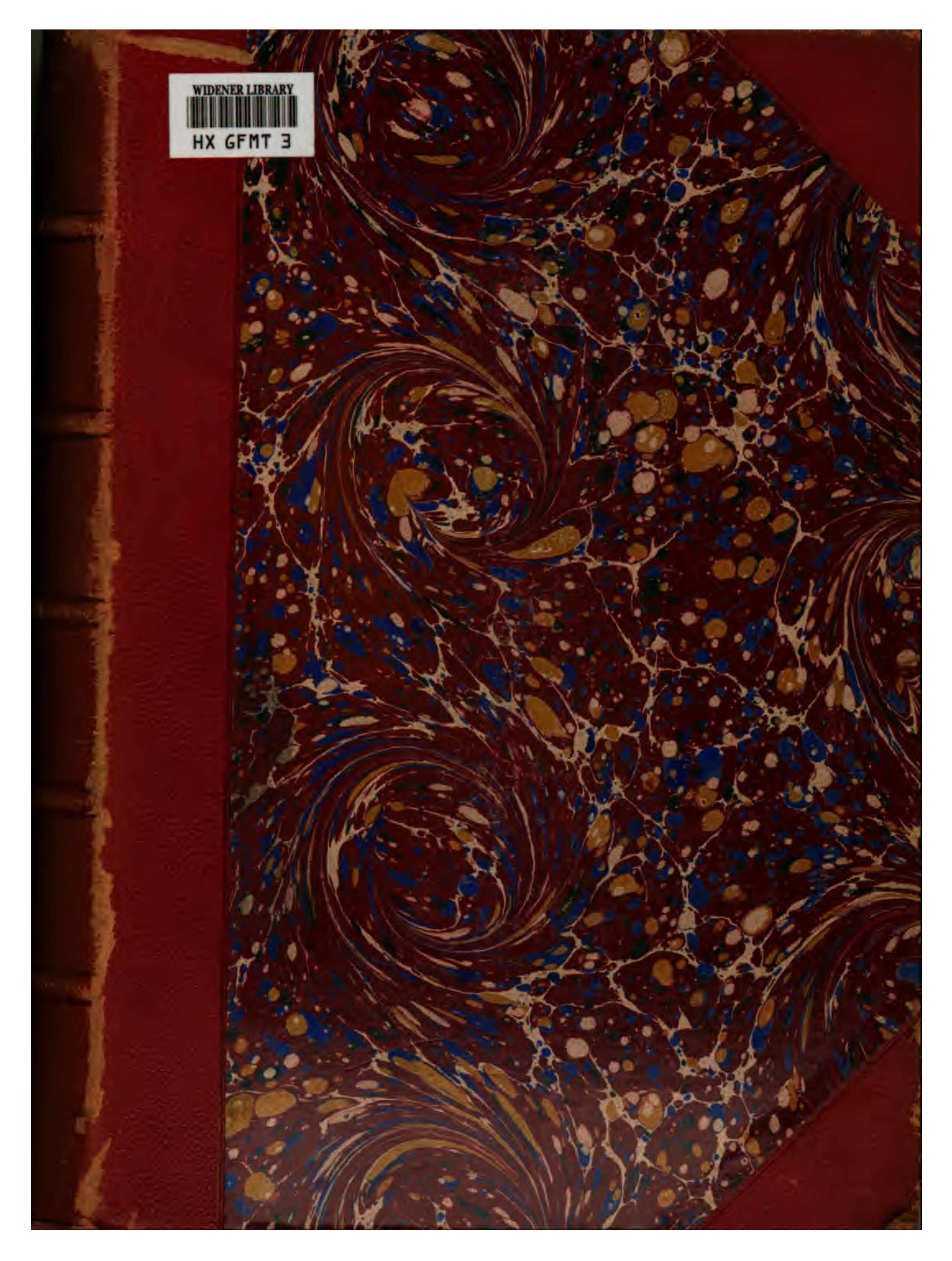

WIDENER LIBRARY
HX GFMT 3







Jahrbuch der Elektrochemie

und

angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1904.

Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Nürnberg,
Professor Dr. K. Elbs-Gießen, Privatdozent Dr. F. Harms-Würzburg,
Direktor Ingenieur J. Heß-Lechbruck, Privatdozent Dr. H. Ley-Leipzig,
Privatdozent Dr. J. Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg,
Privatdozent Dr. O. Sackur-Breslau

herausgegeben

von

Dr. phil. **Heinrich Danneel**-Breslau.

XI. Jahrgang.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1906.

Vorwort.

Es sei auf das Vorwort des vorigen Bandes verwiesen. Neu hinzugekommen sind die Kapitel Atomgewichtsbestimmungen und Thermochemie, und außerdem haben die für die Elektrochemie grundlegenden Gebiete der physikalischen Chemie in den einzelnen Kapiteln eine eingehendere Bearbeitung gefunden, wie man z. B. im Kapitel über Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkungsgesetz auf den ersten Blick erkennen wird.

Ferner ist die im Interesse des Jahrbuches so wünschenswerte Arbeitsteilung weiter durchgeführt worden, indem der Herausgeber das Kapitel über Leitfähigkeit ganz Herrn Privatdozent Ley übergeben hat. Die Notwendigkeit möglichster Arbeitsteilung ergibt sich ohne weiteres aus dem gewaltigen zu bewältigenden Material; enthält doch der vorliegende Band nach oberflächlicher Schätzung aus dem Personenregister etwa 3500 Besprechungen, ein erfreuliches Zeichen des stetig wachsenden Interesses, das die gesamte Chemikerwelt an diesem Zweig ihrer Wissenschaft nimmt. Der Herausgeber glaubt auch nicht, eine mit der Arbeitsteilung untrennbar verknüpfte Erscheinung als störenden Fehler betrachten zu müssen, nämlich die Erwähnung und Besprechung derselben Arbeit an mehreren Stellen. Besonders unter den wissenschaftlichen Arbeiten, aber auch unter den Patenten, gibt es Themata, die sich unmöglich in eine Rubrik einpressen lassen; sie müssen, wenn man ein vollständiges Bild des Fortschrittes unserer Wissenschaft haben will, in mehreren Kapiteln erwähnt und vom Standpunkt jedes dieser Teilgebiete aus besprochen werden, und dabei läßt es sich nicht vermeiden, daß hin und wieder dasselbe zweimal gesagt wird. Selbst wenn in demselben Bande über dieselbe Sache einmal zwei vollkommen entgegengesetzte Ansichten auftreten sollten, so ist das nach Ansicht des Referenten weiter kein Unglück, sondern nur ein Hinweis für den Leser, daß man über die betreffende Sache verschiedener Ansicht sein kann.

Die elektrischen Öfen sind diesmal versehentlich von zwei Seiten bearbeitet worden; die beiden Bearbeitungen sind aber miteinander verschmolzen worden.

H. Danneel.

Mitarbeiterverzeichnis.

Die Seiten	sind bearbeitet von:
1—82	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
82—105	**Dr. Julius Meyer**-Breslau.
105—162	**Dr. Otto Sackur**-Breslau.
162—170	**Dr. Julius Meyer**-Breslau.
170—190	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
190—194	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
194—227	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
228—302	**Dr. Heinrich Ley**-Leipzig.
302—305	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
305—400	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
400—402	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
403—441	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
441—445	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
445—532	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
532—559	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
563—592	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
592—653	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg.
653—665	**Dr. Otto Sackur**-Breslau.
666—736	**Direktor Johann Heß**-Lechbruck.
736—784	**Prof. Dr. Karl Elbs**-Gießen.
785—802	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg.
802—818	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg. **Direktor Johann Heß**-Lechbruck.
818—823	**Direktor Johann Heß**-Lechbruck.
823—837	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg.
837—849	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Wissenschaftlicher Teil.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Abkürzungen in den Formeln.

p, P = gewöhnl. und osmotischer Druck.
C und c = Konzentration in Mol/Liter.
$C^{\cdot}$ und $c^{\cdot}$ resp. C' und c' = Konzentration des Kations resp. Anions.
$C^{\cdot}_{Na}$, C'_{Cl}, $c^{\cdot}_{Na}$, c'_{Cl} = Konzentration der im Index stehenden Ionen.
C_{Na}, c_{Na} = Konzentration des Gesamtnatriums.
v = Verdünnung in Liter/Mol mit denselben Indizes.
η = Konzentration in Äquivalent pro ccm.
T = absolute Temperatur.
Θ = Celsiustemperatur.
t = Zeit.
δ = Dichte.
π_0, φ_0, ϑ_0 = kritische Größen (Druck, Volum und Temperatur).
π, φ, ϑ = reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Volum und Temperatur).
Q = Wärmemenge.
U = innere Energie.
a = Atomgewicht ($O = 16$).
M = Molekulargewicht ($O_2 = 32$).
N = Brechungskoeffizient.
$\varkappa$ = Leitfähigkeit in Ohm^{-1}/cm.
$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ Äquivalentleitfähigkeit.
Λ_0 = dasselbe bei unendlicher Verdünnung.
γ = Dissoziationsgrad.
l_K und l_{Cl} = Leitfähigkeit der im Index stehenden Ionen.
K = Gleichgewichts- oder Dissoziationskonstante.
E = Spannung.
W = Widerstand.
A = Ampere.
J = Stromintensität.
ε = Einzelpotential, Zersetzungsspannung.
ε_h = Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode.
ε_c = Potential gegen eine normale Kalomelelektrode.
R = Gaskonstante pro Mol.
A = mechanisches Wärmeäquivalent.
F = Valenzladung (96540 Coulombs).
(+) und (−) = dasselbe für Formeln.

Abkürzungen im Text.

Verdoppelung der Buchstaben am Ende bedeutet Mehrzahl.

Absch. = Abscheidung.
Akk. = Akkumulator.
anorg. = anorganisch.
App. = Apparat.
Äqu. = Äquivalent.
äqu. = äquivalent
Atm. = Atmosphäre.
Bew. = Beweglichkeit.
chem. = chemisch.
Darst. = Darstellung.
DC = Dielektrizitätskonstante.
Diss. = Dissoziation.
diss. = dissoziieren, dissoziierend, dissoziiert.
Elch. = Elektrochemie.
elch. = elektrochemisch.
EMK = elektromotorische Kraft.
Entw. = Entwicklung.

entw. = entwickelt oder entwickeln.
Fl. = Flüssigkeit.
Ggw. = Gegenwart.
Gschw. = Geschwindigkeit.
Herst. = Herstellung.
Ind. = Industrie.
Koeff. = Koeffizient.
Konst. = Konstante.
Konz. = Konzentration.
konz. = konzentriert.
Leitf. = Leitfähigkeit, Leitvermögen.
Lsg. = Lösung.
lsl. = löslich.
llsl. = leichtlöslich.
slsl. = schwerlöslich.
Lsl. = Löslichkeit.
Mol. = Grammmolekül.
mol. = molekular.
neg. = negativ.
org. = organisch.
physik. = physikalisch.
pos. = positiv.
Proz. = Prozente.
$^{0}/_{0}$ = prozent.
proz. = prozentisch oder prozentual.
Ref. = Referent.
ref. = referiert oder Referat.
Rk. = Reaktion.
spez. = spezifisch.
Temp. = Temperatur.
Verb. = Verbindung.
Vf. = Verfasser.
Verd. = Verdünnung.
verd. = verdünnt.
Vol. = Volumen.
versch. = verschieden.
wäss. = wässerig.
Wid. = Widorstand.
Zus. = Zusammensetzung.
Zers. = Zersetzung.
usw. = und so weiter.
u. a. = unter anderem.
u. A. = und Andere und Anderes.

Literaturangabe.

Acetylen in Wissensch. u. Technik	Acet.
American Chemical Journal	Am. Chem. J.
Annales de chimie et de physique	Ann. chim. phys.
Annalen der Chemie (Lieb. Annalen)	Lieb. Ann.
Annalen der Physik	Ann. Phys.
Berg- u. Hüttenmännische Zeitung	Berg. u. Hütt.
Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft	Ber.
Berichte d. deutsch. phys. Gesellschaft	Phys. Ges.
Bulletin de la Société chimique de Paris	Bull. soc. chim.
Bulletin de l'academie roy. des sciences, des lettres et des beau arts de Belgique	Bull. acad. Belg.
Chemical News	Chem. N.
Chemikerzeitung	Chemikerz.
Chemisches Centralblatt	Chem. Centr.
Chemische Industrie	Chem. Ind.
Chemische Zeitschrift	Chem. Z.
Centralblatt für Akkumulatoren	Centr. Akk.
Comptes rendus de l'academie Paris	C. r.
Eclairage électrique	Ecl. el.
Electrical Review	El. Rev.
Electrical World and Engineer	El. World
Electrician American	Electrician A.

Electrician London	Electrician L.
Electrochemical Industry	Elch. Ind.
Electrochemist and Metallurgist	Elch. a. Metall.
Elektrochemische Technik	Elch. Techn.
Elektrochemische Zeitschrift	Elch. Z.
Elektrotechnischer Anzeiger	Elektrot. Anz.
Elektrotechnische Zeitschrift	Elektrot. Z.
Engineering and Mining Journal	Eng. Min. J.
Gazetta chimica italiana	Gaz. chim.
Göttinger Nachr. d. kgl. Akad. d. Wissensch.	Gött. Nachr.
Journal de chimie-physique	J. chim.-phys.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
Journal of the Chemical Society London	J. Lond. Chem. Soc.
Journal of physical Chemistry	J. Physic. Chem.
Journal of Science (Silliman)	Sill. S.
Journal of the Society of Chemical Industry	J. Soc. Chem. Ind.
Il nuovo Cimento	Nuovo Cim.
L'Electrochimie	Electrochimie
L'Electricien	Electricien
L'Industrie électrochimique	Ind. élch.
Moniteur scientifique	Mon. scient.
Patentblatt u. Auszüge aus Patentschriften	Patentbl.
Philosophical Magazin	Phil. Mag.
Physikalisch-chemisches Centralblatt	Phys.-chem. Centr.
Physikalische Zeitschrift	Physik. Z.
Proceedings of the royal Soc. London	Proc. Lond. R. Soc.
Recueil des travaux chimiques des Pays pas et de Belgique	Rec. trav. P. B.
Revue géneral de chimie pure et appliquée	Rev. de chim.
Revue géneral des sciences pure et appliquée	Rev. des sc.
Revue technique	Rev. tech.
Sitzungsberichte d. Berl. Akad. d. Wissensch.	Berl. Akad.
Transactions of the Electrochemical Society	Trans. Elch. Soc.
Wiener Monatshefte	W. Mon.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Z. angew. Chem.
Zeitschrift für anorganische Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elch.
Zeitschrift für Instrumentenkunde	Z. Instrum.
Zeitschrift für physikal. Chemie	Z. physik. Chem.

Druckfehlerverzeichnis für Band 10.[1]

S. 51 Atomgewicht des Ra 225 statt 255.
„ 53 Zeile 11 v. u. Christian Armstrong statt Henri.
„ 53 „ 2 v. o. Gd statt Ga.
„ 88 „ 6 v. o. $CuSO_4$ statt $CnSO_4$.
„ 92 „ 18 v. o. Henri statt Henry.
„ 96 „ 12 v. u. Phosgen statt Phosphor.
„ 98 „ 14 v. o. studiert[2] statt studiert[3].
„ 99 „ 11 v. o. $Fe^{\cdots}$ statt $Fi^{\cdots}$.
„ 112 „ 10 v. o. 70 % statt 70°.
„ 114 „ 21 v. o. G. Bredig statt L. Bredig.
„ 119 „ 13 v. u. $\Delta_{2,5}$ statt $\Lambda_{2,5}$.
„ 126 „ 2 v. u. CO_2 statt OC_2.
„ 195 „ 13 v. o. ihren statt ihnen.
„ 196 „ 5 v. u. und S. 197 Zeile 7 v. o. Bousfield statt Bonsfield.
„ 198 „ 4 v. u. ihrem statt seinem.
„ 226 „ 1 v. u. 81,4 % statt 814 %.
„ 278 „ 4 v. u. $7 \cdot 10^{-8}$ statt $7,10^{-8}$.
„ 297 „ 5 v. o. Magnanini statt Machianini.
„ 297 „ 6 v. o. Donnan statt Donald.
„ 299 „ 4 v. u. kleiner statt keiner.
„ 374 „ 4 v. u. $H_2Pb(SO_4)_3$ statt $HgPb(SO_4)^3$.
„ 375 Zitat Elektrotechn. statt Elektroch.
„ 376 Zeile 8 v. o. den statt des.
„ 376 „ 11 v. o. qmm statt qm.
„ 376 „ 8 v. u. $Tl(OH)_2$ statt $Tl(OH_2)$.
„ 395 „ 4 v. u. O-Atom statt O_2-Atom.
„ 439 „ 6 v. o. $AgNO_3$ statt $AgON_3$.
„ 542 „ 12 v. u. Engl. Pat. statt D. R. P.
„ 550 „ 10 v. o. $PbSO_4$ statt $PbPO_4$.
„ 594 „ 10 v. u. 1 cm^2 statt ; c^2.
„ 647 „ 16 v. o. das Verf. statt der Vf.
„ 660 „ 1 v. u. 4,19 statt 4,19″.
„ 733 „ 22 v. o. Ferrosilicium statt Ferrosilium.

---

1) Dies Druckfehlerverzeichnis verdanke ich zum größten Teil den freundlichen Mitteilungen von Dr. Hanauer-Frankfurt.

I.

Wissenschaftlicher Teil.

Allgemeines.

Naturkonstanten.

Atomgewichte. — Der Streit um die Grundlage der Atomgewichtstabelle, ob H = 1 oder O = 16, ist leider noch immer nicht still geworden, dürfte aber wohl durch das Ergebnis einer Umfrage zugunsten der Basis O = 16 entschieden sein. Daß noch im vorigen Jahre von dem Atomgewichtsausschuß zwei Tabellen herausgegeben wurden[1], trotzdem eine 1900 gemachte Umfrage eine erhebliche Mehrheit für O = 16 ergeben hatte (40 : 9), ist wohl auf ein Versehen des Ausschusses zurückzuführen.

Bei neuer Umfrage[2] bei der Atomgewichtskommission haben von 59 Mitgliedern 38 abgestimmt, wovon sich 32 für O = 16, und 2 für H = 1, 5 für gemischtes System erklärt haben.

J. Sakurai und K. Ikeda[3] rügen die Einführung der Symbole Gl (Gluzinium) statt Be und Cb (Columbium) statt Nb in den in englischen Zeitschriften erschienenen Berichten der Kommission.

Einen recht merkwürdigen Vorschlag verdanken wir H. Erdmann (ganzzahlige Atomgewichte[4]), der die Basis H = 1 beibehalten will, aber für den Laboratoriumsgebrauch sämtliche Atomgewichte auf ganze Zahlen abrunden will. Wenn dadurch 2 versch. Elemente dasselbe *a* erhalten, will er das mit höherem *a* durch Zusatz von $^1/_2$ kennzeichnen, um die Reihenfolge im periodischen System zu markieren. Ein anderer Zweck als Opposition kann diesem Vorschlage wohl kaum zugrunde liegen. Man denke sich, diesen Grundsatz, durch solche Abrundung um 1 % und mehr die Rechnung zu erleichtern, auch auf die anderen Naturkonstt. angewandt, „die Erdanziehung so um 1000 rum“ o. dgl.!

---

1) Jahrb. **10**. 3.
2) Ber. **38**. 13.
3) Chem. N. **89**. 305.
4) Z. angew. Chem. **17**. 1397 bis 1398; Chemikerz. **1904**. 679.

Gegenüber der im vorigen Jahrbuch[1] veröffentlichten Tabelle der internationalen Atomgewichtskommission sind in der diesjährigen nur drei Änderungen eingetreten[2]:

Indium 115 (statt 114), Jod 126,97 (statt 126,85),
Samarium 150,3 (statt 150).

An einzelnen Bestimmungen sind folgende erwähnenswert:

Rubidium. H. Archibald[3], 85,484.

Beryllium. Parsons[4], 9,113 ± 0,0043, zwischen 9,081 und 9,142 schwankende Werte (aus basischem Acetat 9,133 ± 0,0033, aus Acetylacetonat 9,113 ± 0,0059).

Aluminium. Kohn-Abrest[5], nach zwei versch. Methoden 27,09 und 27,05.

Indium. Thiel[6] fand, daß das Atomgewicht des In sicher höher ist, als 114. Die Mittelwerte aus zwei Versuchsreihen sind 115,05 und 114,81. Das In wurde elektrolytisch dargestellt (vgl. Kap. Elektrolyse). Eine vorläufige Veröffentlichung von L. M. Dennis und W. C. Geer über das Atomgewicht des In[7] beschäftigt sich mit den Vorarbeiten (auch darüber s. Kap. Elektrolyse).

Samarium. G. Urbain und H. Lacombe[8], im Mittel 150,34.

Europium. G. Urbain und H. Lacombe[9]: Lecoq de Boisbaudran hat in samariumhaltigen Lsgg. ein Element vermutet mit drei charakteristischen Strahlen der λ-Werte 466,2, 462,7 und 459,3. Demarçay bestätigte dies, konnte das Element isolieren und nannte es Europium. Vff. haben durch vielfache fraktionierte Fällungen ein Sulfat isoliert von der Formel $Eu_2(SO_4)_3 8H_2O$. Durch Entwässerung des Sulfats erhielten sie für das Atomgewicht des Eu 151,826 im Mittel aus fünf Versuchen. Aus der Umwandlung des Anhydrids durch Glühen in Oxyd erhielten sie, ebenfalls im Mittel von fünf Versuchen, 151,790, und aus der Umwandlung des Hydrats in Oxyd 151,796. Daraus ergibt sich das *a* des Eu zu 151,79 mit einem Maximalfehler von 0,06.

Thorium. Baskerville[10] glaubt, daß das Thorium ein Gemisch von drei Elementen sei, die er Carolinium, Thorium und

1) Jahrb. **10**. 3. 2) Ber. **38**. 7 bis 13 (1905).
3) Z. anorg. Chem. **40**. 280.
4) Chem. N. **90**. 61 bis 64; J. Am. Chem. Soc. **26**. 721 bis 740.
5) C. r. **139**. 669 bis 671.
6) Z. anorg. Chem. **40**. 280.
7) Ber. **37**. 961 bis 962; J. Am. Chem. Soc. **26**. 437 bis 438.
8) C. r. **138**. 1166 bis 1168; Chem. N. **89**. 277.
9) C. r. **138**. 627 bis 629. 10) J. Am. Chem. Soc. **26**. 922.

Berzelium nennt. Unter Voraussetzung der Vierwertigkeit würden die Atomgewichte sein 256, 220 und 212,5.

Antimon. E. Cohen und Th. Strengers[1] bestimmten das Äqu-gewicht des Sb elektrolytisch, und fanden es abhängig von der Konz. (vgl. Kap. Elektrolyse), zwischen den Konzz. 2,3 bis 83,3 % $SbCl_3$ wachsend von 120,87 bis 121,89. Frühere auf ähnliche Weise gemachte Bestimmungen des a von Sb sind also unsicher.

Wolfram. E. F. Smith und F. F. Exner[2] erhielten zwischen 183,91 und 184,14 schwankende Werte. Als Mittelwert nehmen sie 184,05 an.

Cer. Brauner[3], 140,25.

Jod. Köthner und Äuer[4] finden durch versch. Methoden, daß das a des J nicht niedriger sein kann als 126,963. Baxter[5] fand als Endwert 126,975.

Stickstoff. Das a des N ist jedenfalls kleiner, als der von Stas angegebene Wert 14,04. Neuerdings fanden A. Jaquerod und St. Bogdan (s. w. u.) auf volumetrischem Wege 14,019. Einen etwas kleineren Wert erhielten Philipp A. Guye und Alexandre Pintza[6] aus Dichtemessungen und Analysen. Sie bekamen

aus der Dichte des N_2	14,004	Mittel 14,011.
„ der Gewichtsanalyse des N_2O	14,007	
„ der Volumanalyse des N_2O .	14,019	
„ dem Verhältnis $N_2O : CO_2$.	14,013	

Vielleicht ist der Wert aber noch kleiner, wie aus folgenden Messungen an den

permanenten Gasen hervorgeht. In einer Untersuchung über die Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff und über den wahrscheinlichen Wert des Verhältnisses beider machten Ph. A. Guye und Ed. Mallet[7] sehr genaue neue Bestimmungen des Verhältnisses H zu O im Wasser, sowohl durch Vereinigung und durch Zers. als auch durch Wägung der beiden Gase. 1 l O_2 wiegt 1,42886, 1 l H_2 wiegt 0,089875. Für das Verhältnis H zu O ergab sich:

---

1) Kon. Akad. van Wetensch. Amst. **1903**. 543 bis 550.

2) Chem. N. **90**. 37 bis 39, 66 bis 68; J. Am. Chem. Soc. **26**. 1082 bis 1086; Proc. Am. Phil. Soc. **43**. 123.

3) Rogspravy čes Akad. **12**. 5.

4) Ber. **37**. 2536.

5) Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. **40**. 419.

6) C. r. **139**. 677 bis 679.

7) C. r. **138**. 1034 bis 1037.

	Atomgewicht des Sauerstoffs		
	Morley	Ausgerechneter Mittelwert	korrigierter Mittelwert
1. Methode (Gewichtsverhältnis $O:H_2$)	15,8792	15,8791	15,8789
2. Methode (Gewichtsverhältnis $H_2O:H_2$)	15,8786	15,8785	15,8786
3. Methode (Dichte- u. Vol-verhältnis)	15,879	15,8784	15,8786
Größter abs. Fehler	0,0006	0,0007	0,0003
Größter relativer Fehler	$^1/_{26000}$	$^1/_{23000}$	$^1/_{53000}$

Zusammengefaßt ergibt sich für $O = 16$ der Wert $H = 1,00764$ mit einem Fehler von $^1/_{80000}$.

In einer anderen Veröffentlichung beschreibt Ph. A. Guye[1] eine neue Methode zur genauen Bestimmung der Molekulargewichte der permanenten Gase und der Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Nennt man $\mathfrak{V}_m$ das Vol. eines Mol Gas bei 0° und 1 Atmosphäre, R die Gaskonst. (die Vf. gleich 22410,4 setzt), so lautet die Gleichung von van der Waals:

$$\mathfrak{V}_m\,(1+a)(1-b)=R.$$

Es zeigte sich, daß R zwischen 22412 und 22420 bei den Gasen H_2, N_2, O_2 und CO variiert. Vf. stellt deshalb eine Gleichung auf:

$$\mathfrak{V}_m(1+a)(1-b)=R+m\vartheta_0,$$

m ist stets = 0,085. Ist M das Mol-gewicht, L das Grammgewicht eines Liters Gas (0°, 1 Atmosphäre, Meeresniveau, 45° Breite), so ergibt sich die Gleichung:

$$M=\frac{L}{1000}\frac{(R+m\vartheta_0)}{(1+a)(1-b)},$$

für die man mit genügender Genauigkeit setzen kann:

$$M=\frac{L(R+m\vartheta_0)}{1000(1+a-b)}.$$

Folgende Tabelle gibt die zur Berechnung nötigen kritischen Daten:

	H_2	O_2	N_2	CO
	Dewar	Olzewski	Wroblewski	Olzewski
ϑ_0 . . .	32	154,2	128	133,5
π_0 . . .	19,4	50,8	33,6	35,5

Aus diesen kritischen Daten sind folgende Zahlen gewonnen:

Gas	L	$R+m\vartheta_0$	$a\cdot 10^6$	$b\cdot 10^6$	M
H_2	0,089875	22413,1	28,8	73,7	2,0153
O_2	1,42886	22423,5	266	139	32,000
N_2	1,2505	22421,2	284	177	28,008
CO	1,2504	22421,6	284	166	28,003

1) C. r. **138**. 1213 bis 1215.

Daraus ergeben sich folgende Atomgewichte:

H	O	N	C
1,00765	16,000	14,004	12,003

Die Zahlen stimmen sehr gut mit den auf anderem Wege gefundenen. Die Werte, die Rayleigh, Leduc u. A. für Stickstoff gefunden haben, schwanken zwischen 14,005 und 14,002.

In einer dritten Veröffentlichung (Atomgewicht des Stickstoffs, Analyse durch Wägung des Monooxyds) bestimmten Ph. A. Guye und St. Bogdan[1] das Verhältnis von O und N im Stickoxyd, sie erhielten im Mittel den Wert 14,007 (schwankend zwischen 13,992 und 14,023). Das N_2O wurde aus Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit dargestellt, das Gas gewaschen, kondensiert und gewogen. Dann wurde es über einen elektrisch glühend gemachten Eisendraht geleitet, der von dem N_2O oxydiert wird, und aus der Gewichtszunahme des Fe der O_2-Gehalt berechnet. Der Wert 14,007 ist nahe dem aus physik-chem. Methoden gewonnenen, 14,004, aber viel kleiner, als der von Stas gefundene, 14,04.

Dieselbe Methode wandten A. Jaquerod und St. Bogdan[2] an, und erhielten 14,019.

Lord Rayleigh hat in einer Arbeit Über die Zusammendrückbarkeit von O_2, H_2, N_2 und CO zwischen einer und einer halben Atmosphäre Druck und über die Atomgewichte dieser Elemente die Änderung von $p \cdot v$ mit dem Druck bei den versch. Gasen gemessen[3] und kommt u. a. zu folgender Tabelle für die Dichten der Gase, bezogen auf $O = 16$:

Gas	bei Atmosphärendruck	bei sehr kleinem Druck
Wasserstoff	1,0075	1,0088
Stickstoff	14,003	14,009
Kohlenoxyd	14,000	14,003

Nach Versuchen von Leduc und Morley ist möglich, daß die obigen Zahlen von H etwas, vielleicht $^1/_{1000}$ Teil, zu hoch sind. Die Zahl von N kontrastiert wiederum mit dem Wert von Stas. Aus dem Mol-gewicht von CO entnimmt Vf. für C den Wert 12,006.

Das Verhältnis der Voll. von CO und O, in welchem sie sich miteinander zu Kohlensäure vereinigen, bestimmte A. Scott[4] (Volumina von Kohlenoxyd und Sauerstoff). Das Verb-vol. betrug, wenn das CO aus Calciumoxalat gewonnen war, 1,9985 : 1, und wenn

1) C. r. **138**. 1494 bis 1496. 2) C. r. **139**. 49 bis 51.
3) Proc. Roy. Soc. vom 11. 2. 04; Chem. N. **89**. 86.
4) Chem. N. **89**. 223.

es aus Ameisensäure gewonnen war, 1,9994:1. Wenn man die Dichtemessungen von Lord Rayleigh als Korrektion einführt, so erhält man $CO = 27,99$ und $C = 11,99$. Nach den Rechnungen von Berthelot[1] scheint das Atomgewicht des C aber höher zu sein, nämlich ungefähr 12,004.

A. Jaquerod und A. Pintza[2] bestimmten die Dichte von schwefliger Säure und Sauerstoff. Die Bestimmungen, die auf $^1/_{3000}$ untereinander stimmten, ergaben für O_2 bei 0^0 (unter Normaldruck, 45. Breitengrad und Meeresniveau) den Wert 1,4292. Aus Bestimmungen der Dichte des SO_2 findet sich für S das Atomgewicht 32,01.

Eine sehr wertvolle kritische Zusammenstellung aller vorgenannter und früherer Bestimmungen der Gasdichten lieferte Daniel Berthelot[1] (Über den wahrscheinlichsten Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstanten R). Er bespricht die chem. gewonnenen Atomgewichte von O, H, C, Cl und S, die Messungen über das Gewicht eines Liters Gas, diejenigen über die Kompressibilität der Gase, bespricht besonders die Messungen am Stickstoff, berechnet nach zwei Methoden den absoluten Nullpunkt der Temp. zu $273,09^0$ und findet daraus für R den Wert 0,08207.

Gaskonstante. — Aus den vorgenannten Berechnungen von Berthelot berechnet W. Nernst[3] (Über die Zahlenwerte einiger wichtiger physiko-chemischer Konstanten) einige Zahlen. Der Wichtigkeit des Themas wegen geben wir die Rechnung ausführlich wieder. Schreibt man die Gasgleichung

$$p \cdot v = RT = v_0 \frac{T}{T_0},$$

worin v_0 das Vol. eines Mols eines idealen Gases bei T_0, der abs. Temp. des schmelzenden Eises, und dem Druck von 760 mm Hg unter 45^0 geographischer Breite bedeutet, so ist nach Berthelot:

$$v_0 = 22,412, \quad T_0 = 273,09, \quad R = 0,082068.$$

R ist eine durch eine Temp. dividierte Energiegröße; als Einheit der Energie dient hier die bei der Überwindung des Atmosphärendruckes über das Vol. eines Liters geleistete Arbeit (Liter-Atmosphäre); nun ist:

1 Liter-Atmosph. $= 76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 \cdot 1000 = 1,01325 \cdot 10^9$ abs. Einheiten, und somit wird

$$R = 0,082068 \cdot 1,01325 \cdot 10^9 = 0,83155 \cdot 10^8 [\mathrm{Erg} \cdot T^{-1}].$$

1) Z. Elch. **10**. 621 bis 629.

2) C. r. **139**. 129 bis 131.

3) Z. Elch. **10**. 629 bis 630.

Zur Reduktion auf Gramm-Kalorien benutzt Nernst für das mechanische Wärmeäqu. die Zahl $41{,}89 \cdot 10^6$ Erg pro 15^0-g-cal; dann wird:

$$R = \frac{0{,}83155 \cdot 10^8}{41{,}89 \cdot 10^6} = 1{,}98507\ [\text{g-cal} \cdot T^{-1}] \cdot$$

Eine Wattsekunde ist ferner bekanntlich 10^7 Erg oder

$$1 \text{ Wattsekunde} = \frac{10^7}{41{,}89 \cdot 10^6} = 0{,}23872 \text{ g-cal};$$

entziehen wir einem galv. Element von der EMK = 1 Volt die Elektrizitätsmenge F, so wird, wenn für die Valenzladung $F = 96540$ Coulombs gesetzt wird, die Arbeitsleistung:

$$96540 \text{ Wattsekunden} = 96540 \cdot 0{,}23872 = 23046 \text{ g-cal};$$

durch letztere Zahl wäre also die in Gramm-Kalorien ausgedrückte und auf ein elch. Grammäqu. bezogene Wärmemenge zu dividieren, um die EMK eines reversiblen galvanischen Elementes mit dem Temp-koeffizienten Null zu erhalten. Durch Division mit dem gleichen Wert in die auf Gramm-Kalorien bezogene Gaskonst. finden wir:

$$R = \frac{1{,}98507}{23046} = 0{,}86134 \cdot 10^{-4},$$

die sogen. „elektrolytische Gaskonst.“ Die Nernst'sche Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \cdot T \ln \frac{C}{c}$$

zur Berechnung von EMKK wird also

$$\varepsilon = \frac{0{,}86134 \cdot 10^{-4}}{n} T \ln \frac{C}{c} \text{ Volt} = \frac{0{,}00019833}{n} T \log \frac{C}{c} \text{ Volt},$$

und für Zimmertemp. ($T = 273{,}09 + 18$)

$$\varepsilon = \frac{0{,}057732}{n} \log \frac{C}{c} \text{ Volt}.$$

Ferner beträgt das spez. Gewicht eines idealen Gases vom Mol-gewicht M bei Normalbedingungen $\frac{M}{22{,}412}$; da die Dichte der Luft 0,001293 ist, so folgt aus der auf Luft bezogenen Dampfdichte Δ:

$$M = 0{,}001293 \cdot 22412\, \Delta = 28{,}979\, \Delta$$

oder abgerundet

$$M = 29{,}0\, \Delta.$$

Für den Gebrauch dürfte folgende, von H. v. Steinwehr zusammengestellte, aber nach obigen Berechnungen von Nernst korrigierte Tabelle von Nutzen sein. Die Zahlen in ihr sind so weit abgerundet, wie sie dem Ref. für den praktischen Gebrauch am passendsten scheinen; bei der Gaskonst. ist die Abrundung die von Nernst vor-

geschlagene. Darunter stehen in Klammern die genauer ausgerechneten Zahlen in kleinerem Druck:

	Abs. Maß Erg	Elektr. Maß Wattsekunden	Kalor. Maß g-Kalorien	Liter-Atmosphäre	Kilogrammmeter	Pferdekraftsekunden
1 Erg =	1	10^{-7}	$0,239 \cdot 10^{-7}$ (0,23872)	$9,87 \cdot 10^{-10}$ (9,8692)	$1,02 \cdot 10^{-8}$ (1,0198)	$1,36 \cdot 10^{-10}$
1 Wattsek. =	10^{7}	1	0,239 (0,23872)	$9,87 \cdot 10^{-4}$ (9,8692)	0,102 (0,10198)	0,00136
1 g-Kalorie =	$4,19 \cdot 10^{7}$ (4,189)	4,19 (4,189)	1	$4,134 \cdot 10^{-2}$ (4,1342)	0,427 (0,4272)	0,0057
1 l-Atm. =	$1,0133 \cdot 10^{9}$ (1,01325)	$1,0133 \cdot 10^{2}$ (1,01325)	24,19 (24,188)	1	10,333	0,1378
1 kg-meter =	$9,806 \cdot 10^{7}$	9,806	2,3410	0,0968 (0,09678)	1	0,01333
1 Pf.-St. =	$7,355 \cdot 10^{9}$	735,5	175.6	7,26	75	1
Gaskonst. RT =	$0,832 \cdot 10^{8} T$ (0,83155)	$0,0832 \cdot T$ (0,083155)	$1,985 \cdot T$ (1,98507)	$0,0821 \cdot T$ (0,08207)	$0,848\, T$ (0,84803)	

Bücherbesprechungen.

Die physik., chem. und elch. Bücherei ist in diesem Jahre wieder ganz erheblich gewachsen, und besonders viele Bücher haben diesmal das Licht der Welt erblickt, bei denen man nicht mit einem einmaligen Durchlesen auskommt, sondern die zu recht häufiger Benutzung einladen. Die für unsere Leser wichtigsten Bücher werden in folgenden Zeilen besprochen, doch können wir natürlich eine kritische Begrüßung nur denjenigen Neuerscheinungen zuteil werden lassen, deren persönliche Bekanntschaft wir machen konnten. Am Schluß dieses Bandes befindet sich eine Aufzählung aller derjenigen literarischen Neuankömmlinge, deren Erscheinen uns irgendwie angezeigt ist. Dort findet man auch von den hier besprochenen Büchern Mitteilungen über Preis, Erscheinungsort, Umfang usw.

Physikalische und allgemeine Chemie. — Von W. Ostwalds Schule der Chemie ist der zweite Teil erschienen[1], enthaltend die Beschreibung der wichtigsten Elemente und ihrer Verbb. Wegen der Charakteristik des Buches können wir auf die Besprechung des ersten Teiles verweisen.[2] Das ganze ist ein Kunstwerk, welches man erst vollkommen in seiner Einheitlichkeit und seinem logischen

1) Verlag von Engelmann, Leipzig. 2) Jahrb. **10.** 17.

Aufbau zu würdigen vermag, wenn man nach der Lektüre das ganze noch einmal durchblättert oder besser, noch einmal durchliest — denn das Durchblättern ist schwierig, weil man sich gar zu leicht festliest. Ganz besonders glücklich ist u. a. der Weg, den Vf. für die Einführung in die quantitative Stöchiometrie, Erklärung der Verbgewichte usw., einschlägt. Er geht von der Neutralisation der Basen und Säuren aus, wie es ja auch die Geschichte tut, und überwindet so mit Leichtigkeit die didaktische Schwierigkeit, die in wenigen Teilen der Chemie bekanntlich so auffallend ist, wie gerade hier. Die Gefahr, daß die Form (Frage und Antwort zwischen Schüler und Lehrer) auf die Dauer ermüdend wirkt, hat Vf. mit großem Geschick überwunden; denn die Einwürfe des Schülers geben im Gegenteil Gelegenheit, bei weniger einfachen Fragen und Begriffen das Gesagte mit anderen Worten zu wiederholen und von einem zweiten Gesichtspunkt aus zu beleuchten, ein didaktischer Vorteil, den man sich auch in den Vorlesungen niemals entgehen lassen sollte.

Die sehr schnell vergriffenen Grundlinien der anorganischen Chemie von W. Ostwald[1] sind in zweiter Auflage erschienen. Auch dieses Buch dürfte zu bekannt sein, als daß eine genauere Beschreibung des Inhalts nötig wäre. Wesentliche Änderungen gegenüber der ersten Auflage sind nicht gemacht worden, auch finden sich in beiden einige Kleinigkeiten, deren Änderung Ref. vorschlagen möchte, die besonders dem Techniker auffallen und leicht dazu führen können, hier und da auch wohl dazu geführt haben, daß das Buch in Technikerkreisen nicht die Anerkennung findet, die es verdient. So sind die Metalle Sr und Ba beide weiß, nicht gelb, wie man früher glaubte (S. 557, 559). Das Calcium (S. 527) wird bekanntlich neuerdings mit Leichtigkeit elektrolytisch aus Calciumhaloiden gewonnen. Bei der Elektrolyse von festem NaOH entweicht an der Anode Wasser neben Sauerstoff; die Schwierigkeit bei der NaCl-Elektrolyse liegt weniger an dem hohen Schmelzpunkt des NaCl, als daran, daß es nicht leicht gelingt, die Elektrolysenprodukte an der Wiedervereinigung zu verhindern (S. 487). Aluminium wird zwar aus Oxyd gewonnen, aber nicht durch Elektrolyse geschmolzenen Oxydes, denn das ist wegen des hohen Schmelzpunktes unausführbar, und es wird nicht zur Erleichterung der Schmelzung „auch wohl“ Kryolith zugesetzt, sondern die Schmelze besteht in der Technik ausschließlich aus einer verd. Lsg. von Oxyd in Kryolith (S. 566). Für die Gewinnung von Graphit sind viele

1) Verlag von Engelmann, Leipzig.

andere Zuschläge vorteilhafter als gerade Kalk (S. 395). Auf S. 434 wäre die elektrothermische Gewinnung des Siliciums zu erwähnen. Das letzte Unterkapitel des Kapitels über Eisen auf S. 604 bis 605 müßte geändert werden. Die Zers. des Ferrokarbonats findet erst in der Reduktionszone statt; ebenso findet die Kohlung von schwammigem Eisen in dieser Zone statt, nicht erst in der Schmelzzone. Stahl und Schmiedeeisen kann man nicht durch den Kohlegehalt unterscheiden, denn es gibt auch kohlearme härtbare Eisensorten, wenn sie Mn, Si, W oder Cr enthalten. Flußeisen ist der Sammelname für alle Eisenarten, die man in flüssigem Zustande gewinnt, zum Unterschied von allen Eisenarten, die man als kleine Kristalle erhält, und die Schweißeisen heißen. Derselbe Unterschied besteht zwischen Flußstahl und Schweißstahl (letzter Absatz). — Abgesehen von diesen Kleinigkeiten gehört das Buch sicher zu dem lehrreichsten und, besonders für ältere Studierende, wertvollsten, was die Bibliothek der Chemiker überhaupt aufzuweisen hat.

Die von H. von Steinwehr übersetzte Einführung in die physikalische Chemie von James Walker[1] hat, wie Vf. im Vorwort sagt, den Zweck, als Vorbereitung für das Studium der größeren Werke von Ostwald und Nernst zu dienen, und ist aus der richtigen Meinung des Vf. hervorgegangen, daß der Durchschnittsstudent seine gewöhnliche Chemie und seine physik. Chemie durchaus getrennt hält, hauptsächlich wegen seiner Unfähigkeit, die für ihn neuen physik.-chem. Anschauungsweisen für Vertiefung und Zusammenfassung seiner chem. Kenntnisse nutzbar zu machen. Diesem Mangel soll das Buch abhelfen, indem es die wichtigsten Kapitel der physik. Chemie möglichst elementar und für jeden verständlich, in geeignetem Umfang bearbeitet mit steter Berücksichtigung der Anwendung und unter Hinweis auf die Schwierigkeiten und ihre leichteste Beseitigung. Vf. hat sich die Auswahl durch seine reiche Lehrererfahrung diktieren lassen, und da er bekanntlich zu den rührigsten und erfolgreichsten Mitarbeitern auf dem Gebiete zählt, ist ihm das in bester Weise gelungen. Ganz besonders hervorzuheben ist die Einfachheit und die Klarheit der Anordnung und Durchführung und, was dem Übersetzer als Verdienst zuzuschreiben ist, auch der Sprache.

Von H. W. Bakhuis Roozebooms trefflichem Buch Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre[1] ist des zweiten Bandes erster Teil erschienen, umfassend:

---

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

die Gleichgewichte zwischen festen, fl. und gasförmigen Phasen solcher binärer Gemische, worin nur die Komponenten als feste Phasen, eventuell in mehreren Modifikationen, auftreten; die Systeme, in denen neben den Komponenten auch Verbb. oder Mischkristalle vorkommen, sollen in einem zweiten Heft abgehandelt werden. Eine vom Vf. entworfene Raumfigur gestattet, aus ihren Schnitten die versch. Kurven abzuleiten, und bietet so einen Gesichtspunkt, von dem aus die versch. binären Gemische trotz ihrer großen Mannigfaltigkeit gemeinsam übersehen werden können. Das Heft, welches eine wohl vollständige Sammlung des hierher gehörigen Stoffes darstellt, zeigt, einer wie umfassenden Anwendung die Phasenlehre fähig ist, und bietet zugleich sehr viel neues, so daß es nicht nur eine vollkommene und daher mit großer Freude zu begrüßende Zusammenfassung, sondern auch einen erheblichen Fortschritt auf diesem Gebiete darstellt.

Das Lehrbuch der physikalischen Chemie[1] von H. v. Jüptner verdient schon deshalb ein besonderes Interesse, weil es von einem unserer besten Siderologen verfaßt ist, und durch diese Tatsache nicht nur, sondern auch durch seinen Inhalt beweist, daß die Anerkennung des großen fördernden Wertes der physik. Chemie in den Technikerkreisen heute nicht mehr etwas seltenes ist. Das Buch wird sich besonders bei den Technikern schnell beliebt machen, da es, für technische Chemiker geschrieben, hauptsächlich auf die theoretischen Bedürfnisse der Techniker zugeschnitten ist.

Als Festschrift zum 50jährigen Jubiläum unserer Verlagsanstalt von Knapp ist eine Broschüre über die Beziehung zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht von W. Borchers[2] erschienen. Über den Inhalt berichten wir unter dem Kapitel „Periodisches System" ebenso wie über die Bücher Einteilung der Elemente[3] von Henri Moissan und Das periodische System[4] von George Rudorf.

J. Traube hat seine von dem heute wohl ziemlich allgemein angenommenen Standpunkt abweichenden theoretisch-chem. Anschauungen in einem Grundriß der physikalischen Chemie niedergelegt.[5]

Ein hübsches Beispiel, wie die physik. Chemie im Verein mit Chemie und Physik in scheinbar ganz fernliegende Gebiete Klarheit

1) Verlag von Deuticke, Leipzig-Wien.
2) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
3) Verlag von Krayn, Berlin.
4) Verlag von Voss, Hamburg-Leipzig.
5) Verlag von Enke, Stuttgart.

zu bringen vermag, sind die Malerbriefe[1] von W. Ostwald. Der Vf., der selber ein nicht unbedeutendes Maltalent hat, beantwortet in diesen in Briefform gehaltenen Abhandlungen diejenigen für die Maltechnik wichtigen Fragen, deren sachgemäße Beantwortung physik.-chem. Kenntnisse voraussetzt, und deren gibt es eine ganze Reihe: Was für Farben und was für einen Malgrund wählt man, um die Haltbarkeit der Bilder zu steigern? Wie erklärt sich die versch. Deckkraft der Farben und ihre versch. Wirkung je nach dem Brechungsexponenten des Farbstoffes und des verwendeten Bindemittels? Vf. behandelt unter anderem die Vorgänge beim Zeichnen, die Dauerhaftigkeit der erzielten Produkte, Papier, Fixiermittel, warum die Bleistiftzeichnungen glänzen und die Kohlezeichnungen nicht, farbige Stifte, Farbmaterial, Selbstherstellung der Pastellstifte, Mischfarben, Malgrund, Fixieren, Untersuchen der Farbstoffe auf Verfälschung, Prüfung auf Lichtechtheit, Wirkungsweise der Farben usw. Was in dieser Aufzählung angegeben ist, ist ungefähr der Inhalt der ersten sechs Kapitel, und in derselben Weise wird das ganze Thema in 17 Kapiteln durchgesprochen. In dem Buche handelt es sich, wie Vf. betont, hauptsächlich um das rein Handwerksmäßige der Kunst und es soll dem Künstler zur Beherrschung des Handwerksmäßigen verhelfen, wofür es zweifellos durchaus geeignet ist, vorausgesetzt, daß die Leser eine tüchtige chem. Schulbildung haben.

Unter der Oberleitung von Sir William Ramsay begann in dem Berichtsjahre eine Sammlung von Textbooks of physical Chemistry[2], eingeleitet durch eine sehr gelungene Darst. der historischen Entw. der einzelnen Disziplinen der physik. Chemie von Ramsay, die einen vorzüglichen Überblick über das ganze Gebiet gibt.

Der erste, von A. Findlay verfaßte Band behandelt die Phasenlehre und ihre Anwendungen und ist in jeder Beziehung trefflich zu nennen. Besonders dürfte er allen denjenigen Chemikern erwünscht kommen, denen das auf S. 12 besprochene Buch von Roozeboom zu schwer oder zu umfangreich ist.

Wir berichteten im Jahrbuch **9** (S. 17) über die Neuausgabe von Rüdorffs Grundriß der Chemie[3] durch R. Lüpke. Da derselbe für den Anfangsunterricht etwas zu ausführlich war, war beabsichtigt, eine kürzere Ausgabe B zu veranstalten. Leider ist aber R. Lüpke inzwischen verstorben und die Ausgabe ist deshalb von Arthur Krause besorgt worden. Wie in der Ausgabe A, so ist auch hier

1) Verlag von Hirzel, Leipzig.
2) Verlag von Longmans u. Green u. Co., London.
3) Verlag von Müller, Berlin.

überall der klärende Einfluß der physik. Chemie zu spüren. Die Ausgabe ist für Anfänger durchaus zu empfehlen, wenn auch Ref. an manchen Stellen einen engeren Anschluß an die Darstellungsart Lüpkes gewünscht hätte.

Die kritischen Studien über die Vorgänge der Autoxydation von C. Engler und J. Weißberg[1] werden vielen unserer Fachgenossen höchst willkommen sein. Dieses hochinteressante Problem ist durchaus noch nicht erschöpft, wenn auch die schönen Untersuchungen der Vff., Bodländers und vieler anderer schon viel Material zur endgültigen Lsg. beigetragen haben. Um so nützlicher ist diese von sachkundiger Seite verfaßte, kritische und vollständige Darst. dessen, was wir über die Autoxydation wissen. Vff. stellen sich die Aufgabe: „aus dem derzeit bestehenden Wirrwarr bekannter Tatsachen und einander widersprechender Meinungen einen möglichst übersichtlichen Überblick herauszuarbeiten, der es dem einzelnen Forscher auf diesem Gebiete erleichtert, die Resultate seiner Untersuchungen in die richtigen Beziehungen zu schon Bekanntem und Erkanntem zu setzen, vielleicht auch vorhandene Irrtümer richtig zu stellen.“ Die Kapitelüberschriften sind: Geschichtliches, Allgemeine Betrachtungen über die Vorgänge der Autoxydation und ihre Systematik, Direkte Autoxydation, Indirekte Autoxydation, Autoxykatalyse, Beeinflussungen der Autoxydation, Rolle des O_2 im lebenden Organismus.

Violets Studienführer. Wie studiert man Chemie? Ein Ratgeber von Paul Krische.[2] Das Heft beschränkt sich nicht nur auf die wissenschaftliche Seite, sondern behandelt auch andere Seiten des Studentenlebens. Bei einer solchen Broschüre ist es selbstverständlich, daß Vf. und Ref. nicht immer derselben Meinung sind (vgl. darüber die Besprechung in der Z. Elch.), doch kann Ref. sie dem Mulus, der Chemie studieren will, empfehlen.

Elektrochemie. — Sehr erfreulich ist es, daß wir über ein tadelloses Buch: Die fundamentalen Gesetze der Elektrochemie[3] in französischer Sprache und von einem Franzosen, P. Th. Muller, geschrieben, berichten können. Die Zurückhaltung, die die einflußreichen Chemiker Frankreichs der Entw. der theoretischen Elch. gegenüber leider geübt haben, dürfte hauptsächlich auf mangelhafte Sprachkenntnis zurückzuführen sein. Einer der wenigen, die stets

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Violet, Stuttgart.
3) Verlag von Masson u. Cie., Paris.

mit Verständnis diese Entw. verfolgt haben und auch durch eigne Arbeiten viel zu ihr beigetragen haben, ist der Vf. Die Darst. zerfällt in die Abschnitte: Elektrolyse, Konz-änderungen durch Elektrolyse, EMK, Energie und Ketten, Anhang mit energetischen Rechnungen. Daß das Buch keine Fehler enthalten würde, war vorauszusehen; jeder, der es liest, wird angenehm berührt sein durch die leichte Verständlichkeit, Exaktheit und Folgerichtigkeit der Darst. Im Interesse unserer Wissenschaft ist zu hoffen, daß es bei unsern linksrheinischen Nachbaren eine fleißige Benutzung findet.

Die für die Technik so wichtige Theorie der Hypochlorite[1] ist von Emil Abel in einer sehr lesenswerten und sorgfältig ausgearbeiteten Monographie zusammengestellt worden. Vf. legt an diesem technisch-wissenschaftlich lehrreichen Beispiel die moderne Theorie der Oxydations- und Reduktionsmittel dar. Einen vom Vf. selbst angefertigten Auszug bringen wir im Kapitel über EMK.

Eine wertvolle Zusammenstellung über die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung hat Joh. Möller[2] erscheinen lassen.

Eine wichtige Neuerscheinung für alle, die sich für Calciumcarbid und Acetylen interessieren und zwar ein ganz vorzügliches Werk ist das Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht von N. Caro, A. Ludwig und J. H. Vogel, herausgegeben vom letzteren[3], bei dem die Vff. noch von E. Neuberg und B. Carlson unterstützt worden sind. Die Veröffentlichungen über Carbid und Acetylen sind in der Literatur sehr verstreut, vielfach schwer zugänglich und oft unzuverlässig. Wer eine einigermaßen vollständige Sammlung derselben haben wollte — und das ist natürlich für die Acetylen- und Carbidtechniker unumgänglich notwendig —, mußte dazu eine recht umfangreiche Handbibliothek anlegen. Eine solche wird vollständig durch das vorliegende Werk ersetzt, oder vielmehr übertroffen, nicht nur, weil das Material hier kritisch gesichtet und geordnet vorliegt, sondern weil die Vollständigkeit größer ist, als sie auch die sorgfältigste Sammlung wird aufweisen können: es gibt keine Frage in diesem Gebiete, die man nicht sachgemäß darin behandelt fände, und nirgends wird man den Wunsch nach größerer Ausführlichkeit empfinden, sondern ist des Zurückgehens auf die Originalliteratur vollkommen

1) Verlag von Deuticke, Leipzig.
2) Verlag von W. Knapp, Halle a S.
3) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

überhoben. Folgendes ist die Skizzierung des Inhaltes nach den Kapitelüberschriften: Die Carbide im allgemeinen. CaC_2; Eigenschaften, Herst., Rohstoffe, Zerkleinerung, Präparierung, Transport, Untersuchung, Carbidhandel. C_2H_2 für Licht-, Kraft- und Heizzwecke; Geschichte, Physik, Chemie, Hygiene, Verunreinigungen des C_2H_2. Vorgänge bei der Zers. des Carbides; Acetylenentwickler und -anlagen. Acetylenlicht. Untersuchung der Appp. Zentralanlagen. Mischgas und Mischgasanstalten. Photographie, Projektionsappp., Signale mit Acetylenlicht. Flüssiges, gelöstes C_2H_2. C_2H_2 für Koch- und motorische Zwecke. Besondere Anwendungen des CaC_2 und C_2H_2. Wirtschaftlicher Teil. Kosten der Beleuchtung. Gesetzliche Vorschriften. Bestimmungen des deutschen Acetylenvereins. Nachtrag. Man sieht also, daß sowohl die rein chem. Seite des Themas, wie auch die technische und wirtschaftliche berücksichtigt ist.

Die für die Elch. sehr wertvollen, von Viktor Engelhardt herausgegebenen[1] Monographien über angewandte Elektrochemie haben einen erfreulichen Zuwachs erfahren. Eine Diskussion über die wissenschaftliche und technische Bedeutung dieser Monographien, in denen eng begrenzte Gebiete der Elch. von sachkundiger Hand, häufig von Technikern der betr. Richtung, bearbeitet werden, ist unnötig.

Band 5: W. Pfanhauser, Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. Die Geschichte der Metallisierung ist sehr umfangreich und die Veröffentlichungen über dieses Thema sind sehr verstreut, wodurch eine zusammenfassende und die Literatur recht vollständig berücksichtigende Darst. von einem Vf., der selbst auf diesem Gebiete reiche Erfahrungen hat, besonders wertvoll wird. Für den theor. Elektrochemiker ist das Thema geradezu eine Fundgrube von Problemen, denn es existieren hier eine große Menge von Vorschriften, über deren Begründung wir nichts wissen. Es kommt ja besonders auf die gute Beschaffenheit der Metallniederschläge an, auf die der Zusatz von fremden Stoffen in äußerst kleinen Konzz. oft einen gewaltigen Einfluß hat. Es wäre sehr wünschenswert, wenn sich die elch. Wissenschaft der Erklärung dieser Vorgänge annähme. Vf. bespricht die Kupfergalvanoplastikbäder nebst den physik. Eigenschaften der Niederschläge und das Verhalten der Anoden, Kostenberechnungen, Beschreibung technischer Anlagen und die Mittel zur Erzielung gleichmäßiger Niederschläge und zum Ab-

1) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

lösen derselben, ferner die Herst. von Metallpulvern, Metallfolien, Parabolspiegeln und Röhren, schließlich die elektrolytische Ätzung und die Elektrogravüre nach Rieders. Den Anhang bilden einige Tabellen. Die Ausstattung dieser wie der übrigen zu dieser Sammlung gehörigen Monographien, die alle reich an vorzüglich ausgeführten Figuren sind, ist, wie bei allen aus dem Knappschen Verlag hervorgehenden Büchern, tadellos.

Band 6: W. Borchers, Elektrometallurgie des Nickels. Nach einer Übersicht über die Geschichte der Ni-Elektrolyse werden die Verfahren zur Zurgutemachung und Verarbeitung von Ni-Erzen und Ni-haltigem Material beschrieben, besonders eingehend die neueren Untersuchungen von Günther. Die wertvolle Zusammenstellung wird jedem Elektrochemiker sehr willkommen sein.

Band 7: Manuel v. Uslar und Georg Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung.[1]

Band 8: Viktor Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, technisch konstruktiver Teil. Vf. hat selbst sehr viel zu der Entw. dieser wichtigen und verbreiteten elch. Industrie beigetragen, und es ist erfreulich, daß gerade er sich die Mühe gemacht hat, die umfangreiche sehr zerstreute und oft schwer zugängliche Literatur zu sammeln, zu ordnen und unparteiisch kritisch zu beleuchten. Der vorliegende Teil umfaßt die konstruktive Seite (Apppbau), während die wissensch. Seite in einem 2. Band behandelt werden soll. Die Einteilung ist die übliche: direkte und indirekte Bleiche, bei welch letzterer das eigentliche Bleichen im Gegensatz zur ersteren in einer von der Elektrolyse getrennten Vorrichtung geschieht. Es ist nicht leicht, die ganz ungeheuer große und teilweise ganz wertlose Patentliteratur so zu sichten, wie Vf. es getan hat. Zum Schluß bringt Vf. tabellarische Zusammenstellungen der versch. Verfahren, spricht über Betriebskosten, über Ausbeuten und über die bei der Bleiche benutzten Salzlsgg.

Band 9: H. Becker, Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle. Die chem. Darst. der Alkalimetalle ist bekanntlich von der elch. vollständig geschlagen worden und demgemäß ist dieses Buch auch fast ausschließlich den elch. und elektrothermischen Verfahren gewidmet. Es sind für die Gewinnung von Na, K und Li einige 30 Verfahren vorgeschlagen worden, von denen aber nur zwei Eingang in die Technik gefunden haben, das Acker-Verfahren und der Castner-Prozeß, letzterer in drei versch. Abänderungen. Vf. geht

1) Vgl. Jahrb. **10**. 13.

den Gründen für die Mißerfolge durch kritische Beleuchtung der Nachteile nach, doch sieht man an der Darst., daß hier noch viel Laboratoriumsarbeit zu tun ist, wenn auch die Arbeiten von Lorenz und Le Blanc einen sehr großen Schritt für die Kenntnis der Alkalimetallgewinnung getan haben.

Band 10: Titus Ulke, Elektrolytische Raffination des Kupfers (übersetzt von Viktor Engelhardt). Auch diese Sammlung der techn. Erfahrung auf dem Gebiete der Cu-Raffination ist von Wert, wenn auch in diesem Hefte vielleicht mehr wie in allen andern Mitteilungen und Erörterungen vorhanden sind, die den Widerspruch herausfordern. Dies ist aber bei der Schwierigkeit, zutreffende Nachrichten aus der Technik zu erhalten, nicht zu verwundern. Vf. zieht das Multipelsystem dem Seriensystem mehr vor als gerechtfertigt ist. Ferner sind einige direkt unrichtige Angaben vorhanden, z. B. in bezug auf die Verarbeitung des Anodenschlamms, bei der Erörterung der Raffinierkosten und in der Tabelle über die Verbreitung der Cu-Raffination (die vom Vf. angeführten Firmen Hilarion, Roux u. Co. und von Gebr. Borchers in Goslar haben die Cu-Raffination aufgegeben). Der zweite Teil enthält die Beschreibung vieler Raffinerien, bei der allerdings wohl mancher Absatz und auch manche Figur, z. B. Schnitte von Gebäuden, hätten fehlen können.

Band 11: W. Pfanhauser, Die Galvanoplastik. Hierüber kann im allgemeinen dasselbe gesagt werden, wie über das oben besprochene Heft 5 (S. 17) desselben Vf. Nach einem historischen Überblick werden die vorbereitenden Arbeiten, die Galvanoplastikbäder und ihre Konstt., die Erscheinungen bei der Absch. dickerer Metallniederschläge, die Anoden für die galvanoplastischen Prozesse, Einrichtung und Appp. für den Betrieb von galvanoplastischen Bädern und Ausführung der Galvanoplastik in speziellen Anwendungsgebieten besprochen. Unsere wissenschaftlichen Kenntnisse über die Galvanoplastik sind bekanntlich noch recht ungenügend, daher bietet dieses Buch mit seiner nahezu vollständigen Zusammenstellung und kritischen Beleuchtung sämtlicher dafür gemachten Vorschläge für den wissenschaftlichen Elektrochemiker eine sehr anregende Lektüre.

Band 12: P. Ferchland, Die elektrochemische Industrie Deutschlands. Vf. hat sich sehr viel Mühe gegeben, ein Bild von der elch. Ind. unseres Vaterlandes zu geben; jeder, der einmal eine solche Zusammenstellung selbst gemacht hat, weiß, wie außerordentlich schwer es ist, zuverlässige Mitteilungen zu erhalten. Infolgedessen findet man auch in der Darst. manches, worüber man anderer Ansicht ist. Trotzdem glaubt Ref. kaum jemals eine Broschüre

ähnlichen Inhalts gelesen zu haben, in der diese Schwierigkeiten mit mehr Erfolg bekämpft worden sind als hier. Solche Darstt. sind stets subjektiv, besonders bei solchen Ind-zweigen, wo die oft berechtigte Geheimniskrämerei der Fabriken am ausgeprägtesten ist. Das Buch enthält folgende Kapitel: Entstehung, Ziele und Grenzen der elch. Ind. in Deutschland; Erzeugung von Kraft für elch. Zwecke in Deutschland; Alkali und Chlor (Brom); Elektrische Bleiche; H_2, O_2 und O_3; CaC_2; P; Na; Mg; Al; Zn, Cu, Ni; Edelmetalle; sonstige anorg. Verfahren; org. Elch.; Kraftverbrauch der auf elektrischem Wege hergestellten Stoffe. Sicher nicht richtig, wenn auch häufig anzutreffen, ist die vom Vf. ausgesprochene Ansicht, daß die org. Elch., „abgesehen von ein paar Töpfen, in denen eine Firma elch. Jodoform darstellen mag", nicht nennenswert sei; man braucht nur die org. Patentliteratur durchzusehen, und wenn man nicht annimmt, daß unsere großen Firmen viele ihrer Patente nur zum Zeitvertreib nehmen, so wird man zu dem Resultat gelangen, daß die org-elch. Technik doch nicht so klein ist. Eine unserer größten org. Firmen benutzt z. B., wie ich auf Anfrage erfuhr, die Elektrizität im allergrößten Maßstabe zur Reduktion org. Verbb. Es wäre auch wunderbar, wenn sich die Ind. der vielen einfachen Verfahren nicht bemächtigte.

Band 13: Francis A. J. Fitz-Gerald (übersetzt von Max Huth), Carborundum. Vf. beschreibt nach einem historischen Überblick die Carborundumöfen von Acheson, die Reinigung, Eigenschaften und Analyse des Carborundums, seine Anwendung usw. Der größte Teil des Textes und viele der Abbildungen sind unseren Lesern bekannt, doch wird diese kritische Behandlung des Vf., der sich selbst an der Carborundumind. lebhaft beteiligt hat, gern gelesen werden.

Band 14: Sherard Cowper Coles (übersetzt von Emil Abel), Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. Das Verfahren Cowper Coles nebst dazu gehörigen Abbildungen ist bereits früher im Jahrb. und in der Z. Elch. eingehender besprochen worden. Trotzdem ist aber sicherlich eine authentische Darst. des Erfinders schon wegen der seitdem angebrachten Neuerungen von Wert.

Band 15: Francis A. J. Fitz-Gerald (deutsch von Max Huth), Künstlicher Graphit. Nach einem geschichtlichen Überblick werden die vier bekannt gewordenen Verfahren und die veröffentlichten Laboratoriumsversuche beschrieben. Vergessen sind die letzten Versuche von Borchers.

Band 16: Emil Günther, Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Diese fleißige und sorgfältige Zusammen-

stellung alles dessen, was über die Theorie und Praxis der elektrolytischen Zinkgewinnung in Zeitschriften und Patenten veröffentlicht worden ist, wird besonders wertvoll dadurch, daß der Vf. infolge seiner früheren industriellen Tätigkeit auf diesem Gebiete sich eine sehr gute Übersicht über das Ganze angeeignet hat und somit zur Kritik gut befähigt war; ferner dadurch, daß man überall die Spuren seiner eigenen reichen experimentellen Erfahrungen findet. Nach einer Einleitung über Eigenschaften, Produktion, Verwendung, Vorkommen, metallurgische Gewinnung und Übersicht über die Darst. durch Elektrolyse wird das Thema in zwei Hauptteile geteilt: 1. Elektrolyse der wäss. Lsgg., enthaltend die Verfahren, welche die anodische Arbeit nutzbar machen, darunter Raffination und die Elektrolyse mit lsl. Anoden aus anderen Metallen, sowie die Verfahren mit unlsl. Anoden, die Gewinnung aus gemischten Erzen, die Gewinnung von $ZnCl_2$, den Höpfner-Prozeß und andere Patente. 2. Elektrolyse der feuerflüssigen Zn-Salze mit Laugenbereitung, Apparatur und Durchführung der Prozesse. Sehr wertvoll scheint dem Ref. der Anhang mit Kostenberechnungen unter Zugrundelegung der Dampfkraft und der Wasserkraft und Kosten eines Bades System Höpfner zu sein.

Anorganische Chemie. — Das Buch: Kurzes Lehrbuch der Chemie, anorganische Chemie, von F. Krafft[1], welches in fünfter Auflage erschienen ist, ist ein Lehrbuch dafür, daß eine anorg. Chemie, die die Diss-theorie nicht benutzt, gar zu leicht ein undurchsichtiges, urwaldartiges Konglomerat von chem. Tatsachen ist, dessen Wert auch dann problematisch bleibt, wenn die Sammlung dieser Tatsachen eine vollständige ist.

Eine zusammenfassende, allgemein verständliche Monographie über Radium und andere radioaktive Substanzen hat Ernst Ruhmer[2] unter Benutzung eines von Hammer darüber gehaltenen Vortrages verfaßt. Der Hammersche Vortrag ist in vieler Beziehung erweitert und mit Literaturnachweisen versehen worden.

Die moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lösung von O. Thiele.[3] Es handelt sich hier um ein wirtschaftlich wichtiges Problem, da die großen natürlichen Chilesalpeterlager der Erschöpfung nahe sind. Vf. stellt die bisherigen Versuche zur Darst. des Salpeters aus dem Stickstoff der Luft kritisch zusammen und untersucht sie in bezug auf ihre Anwendbarkeit; er stellt besonders dem Verfahren von Ostwald zur Darst. von Salpetersäure aus Am-

1) Verlag von Deuticke, Leipzig.
2) Verlag von Harrwitz, Berlin. 3) Verlag von Laupp, Tübingen.

moniak eine gute Prognose; dasselbe ist sicher durchführbar, z. Z. aber noch nicht lohnend, weil z. Z. der Ammoniakstickstoff noch ebenso teuer ist, als der Salpeterstickstoff. Sollte das Verfahren von Eschweiler zur Darst. von NH_3 aus Torf sich weiter so bewähren, wie es den Anschein hat, so würden sich die Aussichten des Ostwaldschen Verfahrens sehr heben.

Organische Chemie. — Ostwalds Klassiker[1] Nr. 145, Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs; Untersuchungen über aromatische Verbindungen von August Kekulé. Das Heft enthält die im Titel genannten berühmten Arbeiten von Kekulé nebst einem Lebensabriß des berühmten Chemikers. Die erste Abhandlung ist besonders durch ihren Schluß, in welchem die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ausgesprochen wird, von fundamentalster Bedeutung, der Anfang ist polemischen Charakters und hauptsächlich geschichtlich interessant. Wenn auch die Arbeit in den Bibliotheken leicht zugänglich ist, so ist sie doch für den Privatbesitz bisher schwer zu beschaffen gewesen, und A. Ladenburg, der Herausgeber des Heftes, hat sich durch die Herausgabe und die kritischen Anmerkungen sicher den Dank aller Chemiker erworben.

Der Grundriß der Stereochemie von A. Hantzsch[2] ist in vermehrter Auflage erschienen, hat aber trotz vieler neuer Einschiebungen seinen Charakter als Grundriß bewahrt. Da die vorige Auflage zehn Jahre alt ist, so ist die Änderung des Inhalts eine große. Die meisten der Einschiebungen entstammen den Arbeiten des Vf. und seiner Schüler, die in den letzten Jahren veröffentlicht sind, denn der Vf. hat sich gerade mit diesem Gebiete sehr eingehend und erfolgreich beschäftigt. Wir nennen die optische Aktivität der vierwertigen Schwefel-, Selen- und Zinnverbb., die Stereochemie der komplexen anorg. Verbb., die Stereochemie der Diazokörper usw.

Chemie der Eiweißkörper von Otto Cohnstein.[3] Unsere Kenntnis der Eiweißkörper ist zwar in den letzten Jahren erheblich gefördert, befindet sich aber immer noch im allerersten Anfangsstadium. Das starke Wachstum der Literatur hat den Vf. gezwungen, diese zweite Auflage vollständig neu zu schreiben. Die Wichtigkeit der Eiweißkörper oder Proteinstoffe für die org. Lebewesen macht

1) Verlag von Engelmann, Leipzig.
2) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.
3) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

das Gebiet zu einem besonders interessanten, zugleich auch der Umstand, daß gerade hier noch viel Arbeit zu leisten ist. Wie man aus den reichlichen Fußnoten des Buches sieht, ist die Literatur über Eiweißkörper sehr verstreut, und der Nutzen des Buches dürfte ein sehr großer sein. Vf. behandelt im allgemeinen Teil die Rkk. der Eiweißkörper, die Spaltungsprodukte, Konstitution, Albumosen und Peptone, Eiweißsalze, Halogeneiweiße und Verwandte und die physik. Eigenschaften der Eiweißkörper; im speziellen Teil die eigentlichen Eiweiße, Proteide und Albuminoide. Auch in diesem, doch rein empirischen Teile der Chemie findet man überall die befruchtende Wirkung der physik. Chemie. Vf. hat den Konstitutionsbestimmungen durch physik.-chem. und elch. Methoden, sowie der Theorie der Lsgg. eine ihrer Bedeutung durchaus entsprechende Stellung gegeben.

Für die Organiker von Bedeutung sind die in Form von Jahresberichten gehaltenen Materialien der Stereochemie von C. A. Bischoff[1], die die Jahre 1894 bis 1902 umfassen und sich an das 1894 erschienene Handbuch der Stereochemie von Bischoff und Walden anschließen. Es teilt sich in die Kapitel: 1. Allgemeine Stereochemie; 2. Optische Isomerie; 3. Geometrische Isomerie; 4. Beziehung zwischen räumlichen Verhältnissen und chem. Rkk. Einige Kapitel sind von Walden und von Wedekind behandelt worden. Das vorzügliche und vollständige Werk füllt entschieden eine empfindliche Lücke in der org. Literatur aus.

Sammlung Göschen. Hugo Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Band 191 u. 192: Aliphatische Verbindungen; Band 193: Karbocyklische Verbindungen; Band 195: Heterocyklische Verbindungen.[2] Die Hefte sind für Studierende der org. Chemie als Repetitorium, für angehende Chemiker als Einführung und für alle Chemiker zum orientierenden Nachschlagen sehr geeignet. Auf vollständige Aufzählung sämtlicher Verbb. ist kein Gewicht gelegt, sondern hauptsächlich auf den Zusammenhang der einzelnen Körperklassen untereinander und auf die Synthese. Soweit die physik. Chemie in die org. Chemie eingreift, ist sie in sachgemäßer Weise herangezogen worden.

Band 201: Stereochemie von E. Wedekind. Diese leichtverständliche Darst. über unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Stereochemie kann jedem durchaus empfohlen werden, der sich in

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Göschen, Leipzig.

das Gebiet einführen oder eine zusammenfassende Übersicht über das bisher Bekannte gewinnen will.

Band 221: Maßanalyse von Otto Böhm. Eine wohlgelungene Einführung des Laien und des angehenden Chemikers in die Theorie der Maßanalyse. Die Darst. steht vollständig auf dem Boden der Diss-theorie. Der Stoff ist eingeteilt in die Hauptabschnitte: 1. Einleitung (Wesen der Maßanalyse zum Unterschied von der Gewichtsanalyse); 2. die Maßgefäße; 3. Art des Ablesens des Fl-niveaus in den Maßgefäßen; 4. die Maßfll.; 5. allgemeine Erklärung der Indikatoren; 6. die wichtigsten maßanalytischen Methoden.

Analytische Chemie und Übungen. — Die berühmten Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie von W. Ostwald[1] sind in 4. Auflage erschienen, die gegen die vorige, wie die Vorrede sagt, nur insofern geändert ist, als sie sprachlich und sachlich sorgfältig durchgesehen wurde. Die schnelle Aufeinanderfolge der Auflagen beweist die höchst erfreuliche Tatsache, daß die neueren Theorien, deren Anwendung auf die analytische Chemie gerade so besonders dankbar ist, immer mehr als wichtigste Grundlage der Analyse anerkannt werden. Dasselbe beweist die Tatsache, daß das Buch ins Englische, Russische, Ungarische, Japanische Italienische und Französische übersetzt ist. Von Analytikern alten Schlages wird das Buch vielfach als nicht voll angesehen, aber das kommt daher, daß sie in ihm das suchen, was sie in älteren Büchern zu finden gewöhnt waren, nämlich eine einfache Rezeptsammlung, und daß sie vergessen, daß es keine vollständige analytische Chemie, sondern die Grundlage zu derselben bieten soll. Wie groß der didaktische Wert des Buches auch für den fortgeschrittensten Analytiker sowohl wie für den Physikochemiker ist, merkt man erst, wenn man sich gründlich in dasselbe vertieft. Eine Inhaltsangabe erübrigt sich hier, weil unsere Leser wohl schon vielfach Besprechungen gelesen haben werden. Als ein besonders lehrreiches Beispiel der Unentbehrlichkeit der physik. Chemie für die Analyse sei unter anderen auf die Schwefelwasserstoffällung und die Begründung des Ausbleibens derselben bei mehr oder weniger großem Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen hingewiesen. Zur Änderung empfiehlt Ref. die Angabe, daß Ammonium eine schwache Base sei, zumal Vf. gleich hinterher darauf hinweist, warum sie eine schwache Base zu sein scheint.

Für die analytische Chemie ist das wichtigste literarische Faktum, daß die berühmten, für die Technik unentbehrlichen und des-

1) Verlag von Engelmann, Leipzig.

halb wohl allerorts bekannten und beliebten Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden[1] von Georg Lunge in 5., vollständig neu bearbeiteter und verbesserter Auflage erschienen sind. Die drei ersten Auflagen waren von Böckmann, die 4. und 5. von Lunge herausgegeben. Gegenüber der 4. Auflage sind einige Änderungen in bezug auf die Mitarbeiter eingetreten, die zum Teil ihre Kapitel vollständig neu bearbeitet haben, wodurch das Buch ein etwas anderes Gesicht bekommen hat. Die Tabellen sind gründlich revidiert, und es sind überall die Konstt. aus den bekannten logarithmischen Rechentafeln von Küster zugrunde gelegt worden. Mit besonderer Freude ist zu begrüßen, daß für die Atomgewichte die Grundlage O = 16 statt H = 1 eingeführt worden ist. Es ist zu erhoffen, daß die Einführung dieser Grundlage in dieses viel benutzte Buch ihr nun auch definitiv allgemeine Annahme in Technikerkreisen verschaffen wird. Besonders nützlich ist eine Beilage, die einen Abdruck der wichtigsten Tabellen enthält, nur auf einer Seite bedruckt, so daß sie aufgezogen und zum handlichen Gebrauch zurechtgemacht werden können. Die Anordnung des Stoffes ist so getroffen, daß jede Industrie für sich in einem besonderen Kapitel behandelt ist, und daß die dazugehörigen analytischen Methoden in diesem Kapitel untergebracht sind. Es ist zwar im allgemeinen eine Trennung zwischen org. und anorg. Chemie beibehalten worden, aber auch hier nicht streng, weil doch oft ein ganzes in der Praxis zusammengehöriges Gebiet nach beiden Seiten hinübergreift. Dem Nachteil, der im ersten Augenblick möglich erscheint, daß man nämlich die gesuchten Methoden schwer aufzufinden vermag, steuert ein sehr sorgfältiges Inhaltsverzeichnis in diesem Band und soll durch ein ebenso sorgfältig durchgeführtes Sachregister abgeholfen werden. In den einzelnen Kapiteln sind zuerst die Rohstoffe, dann die Zwischenprodukte und die Betriebskontrolle und schließlich die Endprodukte behandelt worden. Nach einer allgemeinen Einleitung von Lunge, die die allgemeinen Operationen, Probenahme, Erhitzungsvorrichtungen, Maßanalyse usw. enthält, folgt der spezielle Teil, enthaltend: technische Gasanalyse und Brennstoffuntersuchungen von Fischer, Fabrikation von SO_2, HNO_3 und H_2SO_4 von Lunge, Fabrikation von Sulfat und Salzsäure von Lunge, Sodafabrikation von Lunge, Chlorindustrie von Lunge, Kalisalze von Tietjens, Cyanverbindungen von Freudenberg, Tonanalyse von Kreiling, Tonwaren von Dümmler, Tonerdepräparate von Lunge, Glas von Adam,

1) Verlag von Springer, Berlin.

Mörtelindustrie von Schoch, Trink- und Brauchwasser von Winkler, Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke von Lunge, Abwässer von Haselhoff, Bodenuntersuchungen von Haselhoff und Luftuntersuchungen von Lehmann. Der zweite Band enthält die Kapitel: Eisen von Th. Beckert, Metalle außer Eisen, nämlich Ag, Au, Pt, Hg, Cu, Pb, Bi, Sn, As, Sb, Zn, Cd, Ni, Mn, Co, Cr, W, U, Mo, Al, Th und Metallsalze von O. Pufahl, künstliche Düngungsmittel von O. Böttcher, Futterstoffe von F. Barnstein, Explosivstoffe von O. Guttmann, Zündwaren von Wl. Jettel, Gasfabrikation von O. Pfeiffer, Calciumcarbid und Acetylen von G. Lunge, Industrie des Steinkohlenteers von H. Köhler, anorg. Farbstoffe von R. Gnehm. Im einzelnen sei erwähnt, daß Pufahl nicht sehr für die Elektroanalyse eingenommen zu sein scheint, da er die elektrolytische Methode zur Absch. des Ag für sehr wenig angewendet erklärt und deshalb auf eine Beschreibung verzichtet (S. 131 und 134). Zu S. 192 ist zu bemerken, daß die sogen. „Mansfelder" Elektroden (Pt-Konus) so sehr in Brauchbarkeit gegen alle anderen zurückstehen, daß die Beschreibung derselben hätte unterbleiben können. Zu S. 258 ist zu sagen, daß das elektrolytisch abgeschiedene Bleisuperoxyd nicht genau der Formel PbO_2 entspricht, sondern daß dessen Zus. je nach den Versuchsbedingungen variabel ist. Cu-Erze lassen sich, wenn es nur auf die Bestimmung des Cu ankommt, sehr leicht nach der Auflösung auch ohne vorherige Filtration zur Entfernung der Kieselsäure elektrolytisch vollkommen vom Cu befreien, was nach Ansicht des Ref. die bequemste Methode zur Cu-Bestimmung ist. Dies ist aber auch das einzigste, was der Ref. für eine Änderung vorzuschlagen wüßte. Es gibt wohl kaum ein anderes Buch, auf dessen Angaben man sich so sicher verlassen kann, und alle unsere Leser werden sich zweifellos mit uns in dem Dank für das wertvolle Geschenk, das die Vff. der chem. Welt mit diesem Buch gemacht haben, vereinigen.

Einen das Wesentliche seiner reichen Erfahrungen enthaltenden Auszug in elementarer Form gibt G. Lunge im 195. Bändchen der Sammlung Göschen[1]: Technisch-chemische Analyse. Vf. bespricht in vorzüglicher Ausführung den Begriff der chem-technischen Analyse, die Voroperationen, Gasanalyse, Gasvolumetrie, Brennstoffe, Wasser, Bestimmung der Säuren, Soda, Chlor, Kalisalze, Ton, Düngemittel, die Analysen der Ammoniakfabrikations-Industrie, des Stein-

1) Verlag von Göschen, Leipzig.

kohlenteers, Mineralöle und solcher org. Substanzen, welche häufiger in der Technik vorkommen.

Die chemische Experimentierkunst ist durch das Neuerscheinen eines bekannten und viel gebrauchten Buches vertreten, nämlich durch die von O. Kühling[1] bearbeitete dritte Auflage von Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie zum Gebrauch an Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten. Da die vorige Auflage zehn Jahre alt ist, so mußte das Buch eine bedeutende Erweiterung erfahren, die der physik. Chemie und Elektrochemie hauptsächlich zugute gekommen ist. Das Buch war und ist ein nützlicher Berater für den chem. Lehrer, der allerdings an vielen Stellen stark Kritik anlegen muß, eine Tatsache, die hier weniger schadet, weil der kleine Leserkreis des Buches naturgemäß am besten zur Kritik befähigt ist. Schade ist, daß der Vf. sich die Auswahl der physik-chem. Vorlesungsversuche nicht von einem Lehrer hat diktieren lassen, dessen Hauptkolleg physik. Chemie ist. Dadurch würden eine Reihe höchst instruktiver Vorlesungsversuche nicht vergessen und dann auch wohl einige recht auffallende Irrtümer vermieden worden sein. Unter den Versehen möchte Ref. nur ein sehr schroffes hervorheben, welches ganz besonders den Wunsch erweckt, daß bei einer nächsten Auflage die elch. und physik-chem. Versuche von einem Spezialisten kontrolliert werden. Es ist der letzte Absatz auf S. 121, der zeigt, daß die Theorie der Stromerzeugung dem Vf. nicht ganz klar ist.

Das chemische Praktikum, experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage von R. Abegg und W. Herz[2] hat seine zweite Auflage erlebt, die gegenüber der ersten (1900) verbessert und erheblich erweitert ist, und beweist durch den schnellen Verbrauch seine Nützlichkeit. Das Büchlein soll eine Unterstützung für den mündlichen Unterricht sein, denselben aber nicht etwa ersetzen. Es bildet einen erfreulichen Gegensatz zu dem auf S. 29 erwähnten Buch von Friedheim, indem es ein Hauptgewicht auf die Begründung der analytischen Operationen und auf die theoretische Erklärung der dort vorkommenden Rkk. legt, und somit besonders leicht eine zusammenfassende Übersicht über das Gebiet vermittelt. Ein Zeichen dafür, daß es einem Bedürfnis entgegen kam, ist, daß es in die russische und englische Sprache übersetzt wurde.

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen.

Das chemische Praktikum für Mediziner von A. Gutbier[1] ist ein kurzer sachgemäßer Abriß der analytischen Chemie, der sich als Leitfaden bei gleichzeitigem Unterricht und auch als Repetitorium für Mediziner sehr gut eignen wird. Die Hauptvorlesung über allgemeine Chemie ist vorausgesetzt. Für den Mediziner ist am Schluß noch ein Kapitel über org-chem. und physiol-chem. Untersuchungen angeschlossen. In den Text eingeflochten finden sich die wichtigsten physik-chem. Gesetze. Dem Ref. scheint das Büchlein sehr brauchbar zu sein.

Aus dem Vorjahre ist die Erwähnung des Buches Electrochemical Analysis von Edgar F. Smith[2] nachzuholen, welches sich dadurch auszeichnet, daß man ihm auf jeder Seite die große praktische Erfahrung des Vf. in der Elektroanalyse ansieht. Sorgfältige Literaturangabe trägt viel zum Wert des Buches bei. Leider fehlt, wie in den meisten Analysenbüchern, auch hier jeglicher Versuch, die Analysenvorschriften zu erklären.

Über die praktischen Übungen zur Einführung in die Chemie von Alexander Smith[3] siehe voriges Jahrbuch.[4]

Ein Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar[5] von M. Roloff und P. Berkitz ist für Studierende der Elektrotechnik, Physik, Mathematik, physik. Chemie, Elektrochemie, Maschinenbaukunde und für in der Praxis stehende Ingenieure und Chemiker gedacht, wendet sich also an einen großen Leserkreis. Es enthält Fragestellung und Lösung von 152 Aufgaben aus dem Gebiete der Elektrotechnik und der Physik von Berkitz, und 90 Aufgaben über physik. Chemie und Elch., von Roloff bearbeitet. Bekanntlich ist nichts geeigneter, die in den Vorlesungen oder aus den Lehrbüchern gesammelten Kenntnisse zu befestigen, als die Durchrechnung geeignet gewählter Aufgaben. Insofern ist das Buch eine willkommene Ergänzung zu den Lehrbüchern, in denen den Beispielen im allgemeinen nicht viel Raum gegeben werden kann. Die Beispiele sind gut gewählt, und soweit man es beurteilen kann, ohne sie sämtlich durchzurechnen, auch durchaus sachgemäß und didaktisch gut gelungen durchgeführt. Die Durchrechnung der physik-chem. Arbeiten kann jedem Chemiker dringendst empfohlen werden.

---

1) Verlag von Hirschfeld, Leipzig.
2) Verlag von Blakistons Son u. Co., Philadelphia.
3) Verlag von Braun, Karlsruhe.
4) Jahrb. **10**. 18.
5) Verlag von Enke, Stuttgart.

Der Leitfaden für die quantitative chemische Analyse von Karl Friedheim[1], 6. Auflage von Rammelsbergs bekanntem Leitfaden wird jedem willkommen sein, der ein zuverlässiges Rezeptbuch für analytische Chemie sucht, insbesondere weil die sonst in analytischen Büchern häufig stiefmütterlich behandelten Kapitel der Maßanalyse und der Gasanalyse ausführlich behandelt sind. Jedem aber, der aus einem Leitfaden auch gerne außer dem „wie" etwas über das „warum" erfahren möchte, leistet das Buch nicht die gewünschten Dienste. Nicht nur, daß Vf. die theoretische Chemie so gut wie ganz ausschaltet — vom Massenwirkungsgesetz und der Diss-theorie ist nirgends die Rede, nicht einmal das Wort „Lslprodukt" konnte Ref. in dem Buche entdecken —, so betont Vf. in seiner Vorrede, daß er physik-chem. und mathematisch-chem. Begründungen für überflüssig hält. Ref. kann demnach auch nicht der Meinung des Vf. beipflichten, daß das Buch geeignet sei, „denkende Chemiker" heranzubilden.

Leo F. Guttmann hat Prozenttabellen für die Elementaranalyse[2] herausgegeben, die dazu dienen sollen, aus den bei einer Verbrennung erhaltenen Mengen CO_2 und H_2O den Prozentgehalt der verbrannten Substanzen an C und H direkt abzulesen. Die Tabellen werden dem Organiker jedenfalls sehr nützlich sein, soweit er nicht mit Logarithmen umzugehen weiß; gegen diese haben die Tabellen des Vf. wenig Vorteil.

Chem-technische Bibliothek[3], Band 278. Die analytischen Reaktionen der technisch wichtigen Elemente von Alexander Just ist ein Rezeptbuch für ungeübte Analytiker, aber ohne irgendwelche theoretische Erläuterungen.

Für die **Metallurgie** ist in erster Linie das Buch von Bernhard Neumann, Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung nebst ausführlicher Produktions- und Preis-Statistik[4] zu nennen. Bei jedem einzelnen Metalle werden zuerst die vorliegenden, sorgfältig gesammelten Nachrichten über das erste Bekanntwerden des Metalles, und daran anschließend die Gewinnungsmethoden und die Verwendung, soweit sie sich ins Altertum hinein verfolgen ließen, besprochen. Daran schließt sich die Entwicklung der Metallind., Angaben über Verbreitung der Erze, soweit sie technisch wichtig sind, und sehr eingehende Beschreibung der älteren und

1) Verlag von Habel, Berlin.
2) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
3) Hartlebens Verlag, Leipzig-Wien.
4) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

modernen Gewinnungsmethoden. Dann folgt eine durch farbige Kurventafeln übersichtlich gemachte Statistik über Produktion und Metallpreise, alles mit recht ausführlicher Literaturangabe bis in die ältesten Zeiten zurück. Da es wohl keinen Chemiker gibt, den dies Kapitel seiner Wissenschaft nicht besonders interessiere, und da dies Buch das beste, in mancher Beziehung (z. B. Statistiken) einzige ist, welches wir hierüber besitzen, so kann ihm eine große Verbreitung und wohlverdiente Beliebtheit vorausgesagt werden. — Die farbigen statistischen Tafeln sind in einer zweiten Ausgabe mit kurzem erläuternden Text in einer für Hörsaaldemonstrationen geeigneten großen Form herausgegeben worden (Au, Cu und Fe).

Von dem Handbuch der Metallhüttenkunde[1] von Carl Schnabel, dessen ersten Band wir bereits früher erwähnten[2], ist der zweite Band in zweiter Auflage erschienen. Der erste Band enthielt die Metalle Cu, Pb, Ag und Au, der zweite enthält Zn, Cd, Hg, Bi, Sn, Sb, As, Ni, Co, Pt und Al. Es gibt wenige Bücher, die ihrer Aufgabe in so vollkommener Weise gerecht werden, wie das vorliegende. Zunächst werden die physik. und chem. Eigenschaften der Metalle, die für die Gewinnung der Metalle wichtigsten Verbb. und ihr Vorkommen in der Natur besprochen. Darauf folgt der Hauptteil, die Gewinnung der Metalle. Nicht nur, daß die Appp. und Verfahren, die in der Technik Eingang gefunden haben (wobei die geschichtliche Entw. geschildert wird), an der Hand instruktiver Figuren eingehend und kritisch besprochen werden, sondern es werden auch die Einrichtungen und Erfahrungen vieler metallurgischer Werke so mit Einzelheiten wiedergegeben, wie es nur einem Vf. möglich ist, der seit langem mit der metallurgischen Technik in engster Fühlung gestanden hat. Die Art, wie Vf. sein Thema behandelt, möge an dem Beispiel des Zinks erläutert werden: Die physik. und chem. Eigenschaften des Zn und eine Beschreibung der für die Zn-Gewinnung wichtigen Erze und Industrieabfälle; Gewinnung des Zn auf trockenem Wege, und zwar Vorbereitung der Erze für den Reduktionsprozeß, Appp. dafür, die versch. Öfen, die Verluste und Kostenberechnungen; Gewinnung des Zn aus Hüttenerzeugnissen, Raffination, Versuche und Vorschläge zur Verbesserung der Methoden; Gewinnung des Zn auf vereinigtem trockenen und nassen Wege; elektrometallurgische Zn-Gewinnung. Das letzte Unterkapitel teilt sich in elektrolytische Gewinnung des Zn auf nassem Wege, aus Erzen, Lsgg. und solchen Erzen, die es als Nebenbestandteil

1) Verlag von Springer, Berlin, 1901 u. 1904. 2) Jahrb. 8, 663.

enthalten, elektrolytische Gewinnung aus Legierungen, geschmolzenen Zn-Salzen, Gemengen von Sulfiden der Metalle Pb, Zn und Ag, und Gewinnung von verkäuflichen Zn-Verbb. aus den Erzen, wie z. B. Zinkweiß, Gemenge von ZnO mit $PbSO_4$ und PbO, $ZnSO_4$ usw. In ähnlicher Weise sind die anderen oben genannten Metalle behandelt. Das Werk ist wegen seiner Zuverlässigkeit und Vollständigkeit eine höchst wertvolle Ergänzung unserer metallurgischen Literatur. Zusammen mit dem schönen Buch von Neumann (S. 29) und der bekannten Elektrometallurgie von Borchers bildet es eine so gut wie vollständige metallurgische Bibliothek.

Wegen des Inhalts einer sehr interessanten und technisch wichtigen Veröffentlichung der von der amerikanischen Regierung nach Europa gesandten Kommission zur Besichtigung und Beurteilung der in Europa ausgeführten elektrothermischen Prozesse zum Schmelzen von Eisen und zur Stahlfabrikation verweisen wir auf das Kapitel Metallurgie. Fast alle bisher bekannt gewordenen Prozesse, soweit ihre technische Durchführung auch wirklich versucht worden ist, sind an der Hand zahlreicher vorzüglich ausgewählter und ausgeführter Figuren beschrieben worden.

Mathematik und Physik. — Von der Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften von W. Nernst und A. Schönflies ist die 4. Auflage erschienen.[1] Den Besprechungen der früheren Auflagen ist nicht viel zuzufügen; neu sind hinzugekommen die Kapitel: Mehrfache Integrale der Polarkoordinaten, Verteilungsgesetz von Maxwell, Fehlergesetz von Gauss, Formel von Clausius-Clapeyron. Daß die 3. Auflage so schnell vergriffen wurde, ist ein erfreuliches Zeichen für die sich immer mehr ausbreitende Überzeugung, daß ein aussichtsvolles Studium der Chemie ohne die Kenntnis der Grundlagen der höheren Mathematik nicht möglich ist.

Eine wertvolle Bereicherung unserer Literatur ist die Herausgabe der gesammelten Abhandlungen von Robert Bunsen[2] durch W. Ostwald und M. Bodenstein. Es war natürlich nicht leicht, das große Material, das wegen seiner Vielseitigkeit sehr verstreut veröffentlicht ist, zusammenzutragen, und deshalb ist der Dank der ganzen chem-physik. und wissenschaftlichen Welt den Herausgebern sicher. Der Inhalt der Bände ergibt sich aus Folgendem:

1) Verlag von Oldenbourg, München-Berlin.

2) Verlag von Engelmann, Leipzig.

Band 1: Lebensbild Bunsens nach versch. Quellen, die Doktordissertation über Hygrometer, Untersuchungen über die Kakodylreihe, metallurgische Arbeiten über das Eisen, über Gichtgase, über das Bunsenelement und die elektrolytische Gewinnung der Alkali- und Erdmetalle. Band 2: Bearbeitung des wissenschaftlichen Materials der isländischen Reise, Jodometrie, Gasabsorption, und sein einziges Buch: „Die gasometrischen Methoden". Band 3: Die photochem. Untersuchungen, Spektralanalyse und die Entdeckung des Rb und Cs, Flammenreaktionen, Eiskalorimeter, Dampfkalorimeter und kalorimetrische Untersuchungen.

Eine für die Physik besonders interessante und wichtige Neuerscheinung sind die Vorlesungen der theoretischen Physik von H. v. Helmholtz.[1] Der erste Band derselben enthält die Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, von Arthur König und Karl Runge herausgegeben. Dieser sowie auch die anderen Bände der Vorlesungen sind wörtlich einem im Auftrage von Helmholtz angefertigten Stenogramm entnommen. Die Einleitung gibt die philosophisch-mathematischen Grundlagen der Naturwissenschaft und der Physik und zwar die methodologischen Prinzipien (Begriff, Naturgesetz, Hypothese, Wissenschaft, Erfahrungen und ihre praktische Bedeutung), ferner die Grundlagen der mathematischen Darst-weise (durch Differentiale und Integrale), Begriff der Gleichheit, Begriff des Zählens, kontinuierlich veränderliche Größen, die absoluten Einheiten, Streckenaddition usw. Hübsch ist ein 1894 aufgenommenes Bild von Helmholtz, das den Meister vor der mit Formeln bedeckten Tafel des Auditoriums darstellt.

Von den weiteren Bänden der Vorlesungen liegen uns der zweite, „Dynamik kontinuierlich verbreiteter Maße", herausgegeben von Otto Grigar Menzel, und der sechste, „Vorlesung über die Theorie der Wärme", herausgegeben von Franz Richarz, vor. Der letzte ist wohl derjenige von den Bänden der Vorlesungen, der den Elektrochemiker am meisten angeht, und zwar besonders der zweite Teil, der die Thermodynamik behandelt. Der Schöpfer der Formierung des zweiten Hauptsatzes führt seine Zuhörer in der ihm eigenen fesselnden und musterhaften Form in das fälschlich als so schwer verschriene Thema ein. Didaktisch von Bedeutung ist die Art und Weise von Helmholtz, nicht eher die mathematische Formulierung zu geben, bevor er nicht den ganzen Ideengang erst in Worten scharf und präzise dargestellt hat.

---

1) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.

Zum 80. Geburtstag von Hittorf ist eine Neuausgabe[1] der grundlegenden Arbeit von W. Hittorf und J. Plücker On the spectra of ignited gases and vapours with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance mit einem wohlgelungenen Bild von Hittorf veranstaltet worden.

Ostwalds Klassiker.[2] Nr. 142. Fünf Abhandlungen über absolute elektrische Strom- und Widerstandsmessung von Wilhelm Weber und Rudolf Kohlrausch, herausgegeben von Friedrich Kohlrausch. 1. W. Weber, Messung starker galvanischer Ströme bei geringem Wid. nach abs. Maße. 2. W. Weber, Über das elch. Äqu. des Wassers. 3. W. Weber und R. Kohlrausch, Über die Elektrizitätsmenge, welche bei galvanischen Strömen durch den Querschnitt der Kette fließt. 4. W. Weber, Messungen galvanischer Leitungswidd. nach einem abs. Maße. 5. W. Weber, Zur Galvanometrie. 6. Biographie von W. Weber und R. Kohlrausch. Einleitung und Anmerkungen. Aus dem Inhalt ist noch besonders hervorzuheben: 1. Messung der Stromstärke mit Tangentenbussole und Wärmeentw. durch den Strom. — 2. Anwendung des Faradayschen Gesetzes auf Wasser und Bifilar-Galvanometer. — 3. Hierüber sagt ein Schreiben Liebigs, mit dem er als Ordenskanzler die Verleihung des Maximilians-Preises an die Verff. begleitete: „In diesen Untersuchungen, die sich ebenso sehr durch Scharfsinn, wie durch Umsicht und Beharrlichkeit auszeichnen, ist es ihnen gelungen, den Weg von den statischen zu den dynamischen Erscheinungen zu bahnen, und alle Stromintensitätsmessungen, die chem., elektrodynamischen und elektromagnetischen auf mechanisches Maß zurückzuführen.“ — 4. Definition der absoluten Wid-einheit, Messungen nach der Induktions- und Dämpfungsmethode und allgemeine Betrachtungen über die elektrischen Konstt. — 5. Weber entw. seine bekannten Anschauungen über Elektrizität, die lange Zeit durch die Auffassung Faradays und die elektromagnetische Lichttheorie nach Maxwell in den Hintergrund gedrängt waren, jetzt aber wieder durch die Elektronentheorie zu neuem Ansehen gelangen.

Den Bestrebungen der neuesten Zeit, für die physik. Größen international gültige, einheitliche Formelzeichen einzuführen, ist das Buch Die für Technik und Praxis wichtigsten physikalischen Größen in systematischer Darstellung von Olof Linders[3] ge-

1) Verlag von Barth, Leipzig.
2) Verlag von Engelmann, Leipzig.
3) Verlag von Jäh u. Schunke, Leipzig.

widmet. Vf. steht auf Seite derjenigen Minderzahl, die gleich für sämtliche physik. Größen Buchstabenbezeichnungen einführen wollen, und wählt für nicht weniger als 900 Begriffe Buchstaben aus versch. Alphabeten mit den verschiedensten Indizes. Das Buch ist eigentlich ein Beweis dafür, daß das nicht durchführbar ist, indem es zeigt, daß zum Einprägen dieser Bezeichnungen ins Gedächtnis ein eigenes Studium gehört; damit ist aber jeder Vorteil der Sache illusorisch geworden.[1] Wenn nun auch das Buch in dieser Beziehung als verfehlt zu betrachten ist, so ist es andererseits sehr wertvoll durch die systematische Darst. der physik. Größen, nicht in trockener Aufzählung, sondern in zusammenhängendem, leicht verständlichem und anregendem Vortrage. Man kann sich daraus mit Leichtigkeit über Definitionen und Einheiten der physik. Größen und über ihren Zusammenhang untereinander, ein mehr umfangreiches als schwieriges Thema, orientieren. Über einige Einzelheiten, die dem Ref. als verbesserungsbedürftig aufgefallen sind, sowie über einen interessanten Versuch, für die wichtigsten Begriff internationale Namen einzuführen, vgl. die Besprechung in der Z. Elch.[1]

Ein in englischen Physikerkreisen sehr bekanntes und beliebtes Lehrbuch der Physik von Andrew Gray[2] wird von dem bekannten Physiker Auerbach übersetzt. Der erste Teil, enthaltend allgemeine und spezielle Mechanik, ist im Berichtsjahre erschienen. Der Übersetzer betont sehr richtig, daß es für uns Deutsche, die wir die Konkurrenz ausländischer Werke nicht mehr zu fürchten haben, gerade außerordentlich wertvoll ist, zu sehen, wie die Physik in einem Lande behandelt wird, dem sie einen so großen Teil ihrer wunderbaren Fortschritte verdankt. Die Darst. ist eine vollständige, so daß man es eigentlich mehr mit einem Handbuche wie mit einem Lehrbuche der Physik zu tun hat, und die Stellen, die dem ausgebildeten Physiker hier und da vielleicht zu ausführlich erscheinen, dürften gerade viel zu der Beliebtheit des Buches bei den Studenten beitragen. Der vorliegende Band enthält die Kapitel: Länge- und Zeitmessung, Kinematik, Geometrie der Bewegung, Dynamik, Arbeit und Energie, dynamische Theorien, Statik materieller Systeme, graphische Statik, Gleichgewicht und Bewegung einer Kette oder biegsamen Schnur, Hydrostatik und Hydrodynamik, Statik der Fll. und Gase, Gravitation und Potentialtheorie, astronomische Dynamik, Gravitationskonst. und Erddichte, Ebbe und Flut, Elastizität, Ka-

---

1) Die Begründung s. in der Besprechung der Z. Elch. **10.** 446.

2) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

pillarität und zum Schluß ein Kapitel über Messungen und Instrumente. Die höhere Mathematik setzt der Vf. voraus.

Das Lehrbuch der Physik von O. D. Chwolson, welches H. Pflaum[1] übersetzt hat, ist ebenso wie das vorige mehr ein Handbuch zu nennen, da es die gesamte Physik in sehr ausführlicher und vollständiger Ausführung behandelt. Das Ziel, welches Vf. sich gesetzt hatte, ein Lehrbuch für den Lernenden, d. h. für den Studenten, zu schaffen, scheint in jeder Beziehung vollkommen erreicht zu sein, und die didaktischen Überlegungen, von denen der Vf. sich hat leiten lassen, werden jedem, der das Buch in die Hände nimmt, ohne weiteres einleuchten. Auch in der deutschen Literatur kommt das Buch einem Bedürfnis entgegen, da wir verhältnismäßig wenig sehr große Lehrbücher haben, die dem außerordentlich schnellen Fortschritt der Physik in jüngster Zeit gebührend Rechnung tragen. Man kann das Buch entschieden zu den bedeutendsten Neuerscheinungen des Berichtsjahres rechnen und kann sich den Anerkennungen, die es vielfach gefunden hat, nur durchaus anschließen.

Von Winkelmanns berühmtem Handbuch der Physik[2] liegt uns ein Teil der 2. Auflage vor, 4. Band, erste Hälfte über Elektrizität und Magnetismus, bearbeitet von Graetz u. Auerbach. Die erste Ausgabe dürfte unsern Lesern bekannt sein, so daß sich eine eingehende Besprechung erübrigt; der große Wert des Buches braucht ebenfalls nicht weiter betont zu werden. Des 6. Bandes erste Hälfte enthält die Optik, die von den Jenenser Herren Czapski, Rohr und Eppenstein bearbeitet ist. Es ist zu hoffen, daß die neue Auflage möglichst bald vollständig erscheint, drei Bände sind zurzeit unter der Presse. Im ganzen sind nicht weniger als 23 Mitarbeiter gewonnen worden, von denen jeder auf dem ihm zugewiesenen Gebiet durch eigne Arbeiten hervorragend beteiligt ist.

J. Fricks physikalische Technik und Anleitung zu experimentellen Vorträgen sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate[1] beginnt nach 20jähriger Unterbrechung in 7. vollkommen umgearbeiteter und stark vermehrter Auflage zu erscheinen, die von Otto Lehmann bearbeitet wird. Das Buch mußte natürlich einer ganz gründlichen Umarbeitung unterzogen werden. In der uns vorliegenden ersten Abteilung des ersten Bandes wird ein größeres Auditorium beschrieben, ferner ein Vorbereitungszimmer und kleines Auditorium, Samm-

---

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

2) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.

lungs- und Verwaltungsräume, sowie Räume für Mechaniker und Diener. Man sieht schon hieran, daß aus dem ursprünglich für Lehrer bestimmten Werk ein Werk geworden ist, welches jeder Physiker mit viel Nutzen gebrauchen kann. Bei den in Wort und Bild beschriebenen Apparaten ist fast überall eine Bezugsquelle und ein ungefährer Preis angeführt. Natürlich kann absolute Vollständigkeit in einem solchen Buche nicht erreicht werden, doch ist die Fülle des Gebotenen so groß und die Auswahl der für die Wirtschaftsräume eines Laboratoriums notwendigen Werkzeuge und Apparate so vorzüglich, daß das Buch eine möglichst große Verbreitung durchaus verdient. Die Ausführung der Figuren (dieser Band enthält nicht weniger als 2003) ist ebenfalls eine hervorragende. Beherzigenswert ist die Vorrede, in der Vf. mit treffendem Humor und oft scharfem Sarkasmus den vielfach verbreiteten Sitten auf dem Gebiete des physik. Schulunterrichts zuleibe geht.

Von dem allerorts bekannten Physikalischen Praktikum von Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert[1] ist die 5. verbesserte und vermehrte Auflage erschienen. Gegenüber den früheren Auflagen, die wir regelmäßig besprochen haben, sind einige wesentliche Neuerungen hinzugekommen. Das rasche und regelmäßige, etwa dreijährige Erscheinen der Auflage beweist am besten die Beliebtheit des Buches. Da es für Anfänger bestimmt ist, so ist jeder Abschnitt mit einem einführenden Artikel versehen, der die grundlegenden Gesetze kurz und klar erörtert. In dieser Auflage sind geschichtliche Daten eingeführt, Lebenszeit zahlreicher Gelehrter und Jahreszahlen der wichtigsten Entdeckungen. Ferner enthält der Schluß außer vielen Tabellen auch eine Reihe von praktischen Winken, sowohl experimentellen wie rechnerischen Inhalts, z. B. Benutzung des Rechenschiebers, Logarithmenrechnen, mathematische Formeln usw. Die Ausstattung des Werkes ist eine vorzügliche, so daß es in jeder Beziehung eine Zierde der Handbibliothek darstellt.

Ein neues Unternehmen, Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, beginnt mit der von W. Kaufmann übersetzten bekannten Dissertation von Frau Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen.[1] Das große Interesse, welches sicher dieser Dissertation von allen Seiten entgegengebracht werden dürfte, da doch Frau Curie zu den geeignetsten Persönlichkeiten für die Beschreibung der radioaktiven Erscheinungen gehört, sichert dem Buche viele

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

Liebhaber. Die Übersetzung ist vollkommen einwandfrei; dafür garantiert übrigens schon der Name des Übersetzers. Verfasserin behandelt die Radioaktivität des Urans und Thors, die radioaktiven Mineralien, die neuen radioaktiven Substanzen, die Strahlung derselben, induzierte Radioaktivität und Natur und Ursache derselben. Eine vom Übersetzer hinzugefügte sehr sorgfältige Zusammenstellung der zeitlich nach der Dissertation von Frau Curie erschienenen Literatur erhöht den Wert des Buches erheblich.

Das zweite von G. C. Schmidt geschriebene Heft dieser Sammlung behandelt die Kathodenstrahlen. Es ist aus einer kurzen Darst. über den Begriff des Elektrons und seine Rolle in der Elektrizitätslehre und Optik hervorgegangen, die besonders in bezug auf die elch. Seite der Elektronentheorie erheblich erweitert worden ist. Man wüßte wohl kaum jemanden, von dem man eine einwandfreiere Darst. voraussetzen könnte, als vom Vf. Da das Buch für Chemiker und Mediziner bestimmt ist, so hat der Vf. es für nötig gehalten, die höhere Mathematik möglichst zu vermeiden, hat auch nicht allzuviel Kenntnisse in der Physik vorausgesetzt. Für den Mediziner ist das richtig, die Chemiker aber sollten sich energisch gegen einen solchen Zweifel an ihren mathematischen Vorkenntnissen wehren.

Das dritte von E. Thomson verfaßte und von G. Siebert übersetzte Heft behandelt Elektrizität und Materie. Die interessanten Herleitungen Thomsons aus den Leitf-beobachtungen der Gase, die kein geringeres Thema zum Ziel haben, als die Konstitution der Atome zu ergründen, sind nicht alle leicht zugänglich, weshalb diese Schrift von vielen mit Freude begrüßt werden wird. Sie ist aus einer Vorlesung der Siliman Memorial Lectures hervorgegangen. — Man kann diesem Unternehmen der rührigen Firma Vieweg und Sohn die beste Prognose stellen und ihr zu diesen drei ersten Heften gratulieren.

Die zweite Auflage von Sylvanus P. Thompsons Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren[1] ist von K. Strecker und F. Vesper übersetzt worden. Der bekannte Elektrotechniker liefert uns hiermit eine Bereicherung der elektrotechnischen Literatur, die wertvoll ist wegen der exakten und trotz des nicht ganz einfachen Materials leicht verständlichen Darst. Die vorzügliche Ausstattung und vor allen Dingen die tadellose Ausführung der Figuren ist ganz besonders hervorzuheben. Vf. bringt Allgemeines über mehr-

---

1) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

phasige Ströme, bespricht die Stromerzeuger, ihren Bau, ihre Theorie, lehrt das Entwerfen der Motoren usw., bespricht die Eigenschaften der magnetischen Drehfelder und die geschichtliche Entwicklung.

In der zweiten Auflage des Buches Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung von W. Bermbach und C. Müller[1] ist der Praxis in höherem Maße Rechnung getragen worden als in der ersten. Das Buch hat hauptsächlich den Zweck, Studierende der Elektrotechnik mit den versch. Systemen der elektrotechnischen Kraftübertragung und den Vorgängen bei derselben bekannt zu machen, wird aber auch dem ausgelernten Fachmann sehr oft wertvolle Dienste leisten können. Der Inhalt ist: Grundbegriffe und Gesetze des elektrischen Stromes, Magnetismus, Induktionserscheinungen, Wechselströme, Kraftmaschinen, Dynamomaschinen, Akkk., Transformatoren, Meßinstrumente, Leitung, Beleuchtung, Bewegungsmaschinen usw. Soweit Ref. nach seiner Durchsicht beurteilen kann, ist die Darst. einwandsfrei, jedenfalls ist sie leicht verständlich und für Studierende geeignet. Genauer hat der Ref. das erste Kapitel, sowie die Kapitel über Akkk., Meßinstrumente und Beleuchtung durchgesehen, deren Darst. dem heutigen Stande der Wissenschaft durchaus gerecht wird. Das Kapitel über Akkk. fußt auf dem bekannten Buche von Dolezalek und ist sachgemäß und leicht verständlich.

Eine für Elektrotechniker wertvolle Sammlung von Material, das in der Literatur sehr zerstreut und schwer auffindbar ist, liefert Berthold Monasch in einem Buche über die elektrischen Lichtbögen[2]. Vf. beschreibt die Entstehung des Lichtbogens, die mechanische Wirkung des Stromes im Lichtbogen, die elektrischen Erscheinungen in ihm, den Einfluß eines magnetischen Feldes im Lichtbogen, seine Wärmeerscheinungen, sein Licht und die Bogenlampe. Ein Kapitel über die chem. Vorgänge im Lichtbogen ist reichlich kurz, auch nicht in jeder Beziehung einwandsfrei. Abgesehen davon gibt das Buch ein vorzügliches Bild über unsere heutigen Kenntnisse.

Das Buch Traité theorique et pratique d'Electricité von H. Pecheux[3] ist für Elektrotechniker bestimmt, und die Elektrotechnik nimmt dementsprechend den größten Raum ein. Doch ist die Elch. eingehender berücksichtigt worden, als man es sonst in ähnlichen französischen Büchern findet, leider aber nicht zum

1) Bergsträsser Verlag, Stuttgart.
2) Verlag von Springer, Berlin.
3) Verlag von Delagrave, Paris.

Vorteil des Buches. Es finden sich in ihm eine ganze Reihe schwerwiegender Versehen. Vgl. darüber die Besprechung in Z. Elch. **11**. 43.

In der Sammlung Elektrotechnik in Einzeldarstellungen ist als fünftes Heft das Buch Asynchronen der Drehstrommotoren, ihre Wirkungsweise, Prüfung und Berechnung von Gustav Benischke[1] erschienen. Das Buch enthält nach einer Einleitung über die Grundgesetze die Kapitel: Die Wirkungsweise der asynchronen Drehstrommotoren, das Kreisdiagramm, das Anlassen der Motoren und die Regulierung der Umlaufszahl, die asynchrone Maschine unter außergewöhnlichen Betriebsverhältnissen, die Prüfung und die Berechnung der asynchronen Drehstrommotoren.

In einer Broschüre über die Einheit der Naturkräfte in der Thermodynamik[2] (eine mathematisch-physikalisch-spekulative Ableitung der chem., elektrischen und rein mechanischen Sonderkräfte, einschließlich der Schwerkraft, aus der kinetischen Energie bewegter unelastischer Körper- und Ätheratome) sucht Richard Wegner die Naturkräfte auf deduktivem Wege von der kinetischen Energie bewegter Massen abzuleiten, und zwar die potentielle Energie und die Anziehungskraft der Atome und Atomkomplexe. Diese Anziehungskraft soll dann als Fundament zu der Entw. der übrigen Naturkräfte dienen. Die Ansicht des Vf., daß „die Zeit kommen wird, in der die von ihm entw. Theorie auf der ganzen Linie siegen wird“, teilt Ref. nicht; die Erklärung der chem. Kräfte nur durch Massenanziehung ist nicht neu, sondern hat sich bisher stets als unfruchtbar erwiesen.

Von dem Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik, herausgegeben von Joseph Maria Eder, ist der 18. Jahrgang (1904) erschienen.[3] Das Jahrbuch enthält abgesehen von den Referaten mehrere Originalbeiträge, die zwar meist photographisch-technischen Inhalts sind, aber sich auch vielfach mit der theoretischen Chemie beschäftigen, z. B. Luppo: Lichtempfindlichkeit von Ag_2O- und Hg-Verbb., Dokulil: Stereoskopie, Freund: Strahlungen als Heilmittel usw. Das Jahrbuch ist mit vielen schönen Photographien ausgestattet.

R. T. Bürgi hat eine Broschüre Der Elektronäther, Beiträge zu einer neuen Theorie der Elektrizität und Chemie veröffentlicht, die an demselben großen Fehler leidet, wie die meisten derartigen philosophikastischen Broschüren, daß die dort entw. Theorie vom Experiment vollständig unberührt ist. Aus einem einzigen

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Veit u. Co., Leipzig.
3) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

elektrischen Fluidum, das er Elektronäther nennt, will Vf. alle elektrischen und chem. Vorgänge erklären.[1]

Aus Natur und Geisteswelt.[2] 64. Bändchen. Sichtbare und unsichtbare Strahlen, gemeinverständlich dargestellt von R. Börnstein und W. Marckwald. Die vor einem meist aus Handwerkern bestehenden Publikum gehaltenen Vorträge schildern in sehr leicht verständlicher Weise die Entstehung und Wirkungsweise, wie die charakteristischen Vorgänge der Strahlung. Börnstein schildert die Wasser- und Luftwellen, die Schallerscheinungen, Spektrum, Kathoden- und Röntgenstrahlen und Funkentelegraphie. Marckward schildert die radioaktiven Stoffe und ihre Strahlungen. Daß die Darst. sachgemäß ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden, die Namen der Vf. bürgen genügend dafür. Das Bändchen wird vielen Laien und auch manchen Nichtlaien willkommen sein.

Eine neue Sammlung Zwangloser Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie und verwandter Disziplinen der medizinischen Elektrotechnik[3] wird von Hans von Kurella und A. von Luzemberger herausgegeben. Das erste Heft enthält die Beschreibung der Kathoden- und Röntgenstrahlen von J. Stark, das zweite die Beschreibung der Wärmestrahlung, ihrer Gesetze und ihrer Wirkung von Fritz Frankenhäuser. Beide sind für Mediziner bestimmt und deshalb verhältnismäßig elementar geschrieben. Wir können sie durchaus empfehlen.

Eine Reihe von lesenswerten **zusammenfassenden Artikeln** über Teilgebiete der Physik und Chemie findet man in verschiedenen Zeitschriften. Im folgenden nennen wir eine Auswahl derselben.

Die Tätigkeit der physik.-techn. Reichsanstalt im Jahre 1903.[4]

Die bisherige Tätigkeit der physik.-techn. Reichsanstalt.[5]

L. Decombes[6], Die Energie und ihre Umwandlungen im Laboratorium und in der Natur (Begriff der Energie, Hauptsätze der Wärmetheorie, Energieverhältnisse der Erde und der lebenden Wesen).

Dietl[7], Neue Anschauungen über das Wesen der Elektrizität.

---

1) Verlag von Jung, Berlin.
2) Verlag von B. G. Teubner, Leipzig-Berlin.
3) Verlag von Barth, Leipzig.
4) Z. Instrum. **1904**. Heft 5 u. 6.
5) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
6) Electricien **27**. 168 bis 172, 181 bis 182.
7) Z. österr. Ing. u. Arch. **56**. 175 bis 176.

Hans Freiherr Jüptner von Jonstorff[1], Neuere Richtungen in der Chemie.

H. C. Jones[2], Bedeutung der physik. Chemie für Chemie (gut ausgewählte Beispiele für den Nutzen der physik. Chemie).

Hans von Jüptner[3], Physik. Chemie und chem. Industrie.

W. Herz[4], Die physik. Chemie 1903.

H. Moissan[5], Die anorg. Chemie und ihre Beziehung zu den anderen Wissenschaften.

K. A. Hoffmann[6], Fortschritte der anorg. Chemie 1904.

Gustav Rauter[7], Fortschritte der anorg. Industrie.

E. Abel[8], Fortschritte der technischen Chemie im Jahre 1903.

L. Medicus[9], Fortschritte der analytischen Chemie.

A. Müller[10], Bibliographie der Kolloide.

B. Neumann[11], Fortschritte auf dem Gebiet der Metallurgie und Hüttenkunde.

K. Schaum[12], Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie.

Max Roloff[13], Theorie der elektrolytischen Diss.

Albert Neuburger[14], Die Entw. und der gegenwärtige Stand der Elch.

J. W. Richards[15], Fortschritte der Elch.

E. Abel[16], Fortschritte der theoretischen Elch. im Jahre 1903.

H. Borns[17], Die Elch. im Jahre 1903.

M. Krüger[18], Die Elch. im Jahre 1903.

---

1) Verlag von dem Verein z. Verbr. naturw. Kenntn. in Wien **44**. Heft 6.
2) Chem. N. **89**. 91, 105 bis 106.
3) Österr. Chemikerz. **17**. 245 bis 249.
4) Chem. Z. **3**. 564 bis 567.
5) Elch. Z. **11**. 179 bis 182; Vortrag in St. Louis.
6) Chem. Z. **3**. 501 bis 503, 529 bis 531, 225 bis 229, 701 bis 705.
7) Chem. Z. **3**. 291 bis 295, 503 bis 505, 531 bis 533, 654 bis 657.
8) Ib. **17**. 977 bis 982, 1013 bis 1018, 1051 bis 1058.
9) Chem. Z. **3**. 424 bis 426.
10) Z. anorg. Chem. **39**. 121 bis 151.
11) Chem. Z. **3**. 657 bis 662, 754 bis 756.
12) Chem. Z. **3**. 546 bis 567.
13) Mon. scient. **18**. 641 bis 668; vgl. Jahrb. **9**. 19.
14) Elch. Z. **10**. 233 bis 236, 257 bis 259.
15) Elch. Ind. **2**. 177 bis 178.
16) Z. angew. Chem. **17**. 833 bis 845.
17) Chem. Ind. **27**. 405 bis 411, 461 bis 478, 528 bis 537.
18) Elch. Z. **10**. 226 bis 233, 253 bis 256; **11**. 10 bis 18, 36 bis **38**.

A. Jouve[1], Die Elch. im Jahre 1902 und 1903.

W. Mc. A. Johnson[2], Einige Ausblicke auf angewandte Elch.

Viktor Engelhardt[3], Technische Elch., Bericht über das Jahr 1903.

K. Elbs[4], Fortschritte auf dem Gebiete der technischen Elch.

J. W. Richards[5], Heutiger Stand der elch. Industrien.

Albert Neuburger[6], Zur Geschichte der Elektrolyse des Wassers.

Derselbe[7], Fortschritte der elektrolytischen Darst. von Chlor und Alkali.

O. Hildebrand[8], Geschichtliche Entw. der Sekundärelemente (von Gautherots Versuchen 1802 ausgehend).

J. Wiesler[9], Verwertung des Luftstickstoffs.

F. A. J. Fitz-Gerald[10], Industrien des elektrischen Ofens 1903.

B. Neumann[11], Die elch. Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen.

Derselbe[12], Die elch. Eisendarst. und das jetzige hüttenmännische Verfahren (Kostenrechnung, Aussichten der elektrischen Eisendarstellung).

Apparate.

Galvanometer. J. D. Adams[13] beschreibt die Konstruktion eines selbst anzufertigenden empfindlichen Spiegelgalvanometers, indem er von den einzelnen Teilen Zeichnungen und Maße angibt. Innerhalb einer Drahtrolle hängt an einem langen Faden ein Spiegel, auf dessen Rückseite kleine Magnete aufgeklebt sind. Bei einigem Geschick kann sich jeder dies Galvanometer auf der Drehbank leicht herstellen.

Ein Hitzdrahtamperemeter für schwache Ströme von J. A. Fleming[14] besteht aus zwei parallelen Drähten von 0,02 bis

1) Rev. de chim. **7**. 49 bis 55, 124 bis 129, 339 bis 344, 349 bis 354, 396 bis 405.
2) Elch. Ind. **2**. 414 bis 415.
3) Österr. Chemikerz. **7**. 295 bis 302.
4) Chemikerz. **28**. 1037 bis 1043.
5) Elch. Ind. **2**. 5 bis 6.
6) Elch. Z. **10**. 264.
7) Z. angew. Chem. **17**. 1437 bis 1447, 1473 bis 1482.
8) Elch. Z. **11**. 91 bis 95.
9) Österr. Chemikerz. **17**. 259 bis 260.
10) Elch. Ind. **2**. 6 bis 8.
11) Stahl u. Eisen **1904**. Nr. 12, 13, 14, 15 u. 16.
12) Z. angew. Chem. **17**. 1537 bis 1540.
13) Electrician A. **16**. 152 bis 153.
14) Proc. Phys. Soc. **19**. 173 bis 184; Phil. Mag. **7**. 595 bis 604.

0,05 mm Durchmesser und 1 m Länge, 5 mm voneinander entfernt. In der Mitte sind beide an einen Spiegel befestigt. Fließt der Strom durch den einen Draht, so dehnt er sich und der Spiegel erhält eine Drehung, die mit Fernrohr und Skala gemessen wird. Das Instrument hat 5 Milliampere Empfindlichkeit und ist einer vielseitigen Anwendbarkeit fähig.

In einer Arbeit Ein Vergleich zweier Wege zum Gebrauch des Galvanometers berechnet Henry A. Perkins[1] mathematisch die Empfindlichkeit der Wheatstoneschen Brücke und vergleicht sie mit der Empfindlichkeit der Wid-messung durch einfache Hintereinanderschaltung von Element, Wid. und Galvanometer.

Eine optische Methode der Strommessung, speziell zur Prüfung von Wechselstrominstrumenten, beschreibt E. Ohrlich.[2] Das zu messende Instrument wird mit einem Platinrohr (von 40 mm Umfang, aus Blechen von 0,1, 0,3 und 1,2 mm Dicke gefertigt) oder Platinblech (15 mm breit und 0,01, 0,04, 0,1 resp. 0,3 mm dick) in einen Stromkreis geschaltet, das Blech mit Gleichstrom von genau bekannter Intensität erwärmt (nicht über 1400°) und die Temp. mit dem Pyrometer gemessen. Dann wird der Wechselstrom hindurchgeschickt und so lange geändert, bis das Blech dieselbe Temp. hat, und mit diesem Strom das Wechselstrominstrument geaicht. Die Enden des Bleches sind in wassergekühlte Kupferbecken eingespannt, wodurch der Verlust durch Wärmeleitung konstant wird; die Konstanz des Strahlungsverlustes wird durch Einbau in einen Kasten erreicht. Bei einiger Übung ist eine Genauigkeit von 2 : 1000 leicht erreichbar.

Ein thermisches Quecksilberamperemeter von C. Camichael[3] besteht aus einem dünnen Hg-Faden in einer Kapillare, der von dem zu messenden Strom durchflossen wird und der sich innerhalb des Reservoirs eines Hg-Thermometers befindet. Die Zuleitung zu dem Hg-Faden bilden zwei größere Hg-Reservoire. Zur Aichung des App. konstruiert man die Kurve, deren Abszisse Stromstärke und deren Ordinate Angaben des Thermometers sind. Man erhält so eine parabolische Kurve der Form $\vartheta = ki^2$. Ein Strom von etwa $^1/_{1000}$ A. erzeugte eine Verschiebung des Hg-Fadens um zwei Teilstriche.

W. Jäger[4] bespricht in einer Arbeit Zur Anwendung des Differentialgalvanometers bei genauen Widerstandsmes-

1) Sill. J. **18**. 53 bis 55.
2) Z. Instrum. **24**. 64 bis 70.
3) C. r. **139**. 363 bis 364.
4) Z. Instrum. **24**. 288 bis 296.

sungen die Methoden der Wid-messungen und speziell eingehend das Differentialgalvanometer. Durch Rechnungen gelangt er zu folgenden Schlüssen. „Für das Differentialgalvanometer ist eine gute Isolation erwünscht, dagegen ist eine Abgleichung der dynamischen Wirkung und des Wid. der beiden Galvanometerhälften nicht erforderlich, wenn die Beobachtungen nach dem Kohlrauschschen Verfahren mit Benutzen des sechsnäpfigen Kommutators vorgenommen und in der angegebenen Weise (durch Subtraktion der in beiden Lagen erhaltenen Ausschläge) kombiniert werden. Zur Erreichung größtmöglicher Empfindsamkeit, die dann derjenigen der Wheatstoneschen Brückenmethode in der günstigsten Anordnung gleich wird, ist der Wid. der Galvanometerhälften dem zu messenden Wid. nahe gleichzumachen. Die Empfindlichkeit der Thomsonschen Brückenmethode ist infolge der Überbrückungswidd. geringer, wobei in allen Fällen die Voraussetzung gemacht ist, daß bei der gleichen Strombelastung des zu messenden Wid. im übrigen die günstigste Anordnung getroffen wird."

W. Einthoven[1] bespricht einige Anwendungen seines Saitengalvanometers.[2] Es läßt sich bis zu einer Stromempfindlichkeit von 10^{-12} A. verfeinern. Curie hat Schwierigkeiten bei der Messung der Leitf. der Luft gehabt, die durch Urantrioxyd erzeugt wird. Vf. brachte zwischen zwei mit einer Stromquelle verbundene Kondensatorplatten von 2 cm Entfernung das Uranpräparat und erhielt einen Ausschlag des Galvanometers von 2,5 mm, der sich bei Wiederholung des Versuches stets wiederfand, was einer Beobachtungsgenauigkeit von 4 % entspricht, da 0,1 mm Ausschlag noch merklich sind. Die gemessene Stromstärke betrug $5 \cdot 10^{-11}$ A., die Messung war in 5 bis 7 Sekunden erledigt. Der Wid. des Luftkondensators ließ sich ebenfalls messen. Man kann mittels einer Laboratoriumsbatterie von 60 Volt noch den Strom durch einen Wid. von $6 \cdot 10^{13}$ messen. Ferner ist eine Elektrizitätsmenge von $5 \cdot 10^{-12}$ A./Sek. noch zu erkennen. Vf. beschreibt das Verhalten dieses Saitengalvanometers gegen Schall in Verb. mit einem Telephon. Man kann unter Umständen sogar die Unter- und Obertöne noch sehen. Physiologische Messungen werden angekündigt, besonders Untersuchungen von Nervenströmen.

Gebr. Richard in Paris bringen eine neue Form von elektrischen Meßinstrumenten in den Handel, die fast vollkommen

1) Ann. Phys. (4) **14**. 182 bis 192.

2) Jahrb. **10**. 34.

aperiodisch sind. M. Aliamet[1] beschreibt Voltmesser, Ampermesser, Registrierappp., Wattmesser, thermische Appp., Phasenmesser usw. Der Beschreibung sind Abbildungen beigegeben.

Elektrolytischer Wellendetektor. — Wenn man eine elektrolytische Zelle polarisiert, aber etwas über die Zers-spannung des Elektrolyten hinaus, und elektrische Wellen auf die Zelle treffen läßt, so ändert sich die Stromstärke, und es taucht die Frage auf, ob diese Änderung einer Änderung der Polarisation oder einer solchen des Wid. zuzuschreiben ist. Eine solche Anordnung gibt ein vorzügliches Mittel zur Entdeckung und Registrierung elektrischer Wellen.

1898 beschrieb Neugschwenger folgendes Experiment: Bei einer mit Silberfolie bedeckten Glasplatte wurde die Folie durch einen Schlitz in zwei Hälften geteilt und jede mit einem Pol eines Elementes verbunden. Brachte man Feuchtigkeit auf den Schlitz, so ging erst ein unregelmäßiger Strom durch, der aber bald konst. wurde. Erzeugte man in der Nähe elektrische Wellen, so nahm der Strom ab, um nach Aufhören der Wellen wieder nach einigen Schwankungen den ursprünglichen Wert anzunehmen. Später haben Aschkinass und de Forest diese Erscheinung genauer untersucht.

Lee de Forest beschreibt jetzt in einer Veröffentlichung: Elektrolytische Empfänger in der drahtlosen Telegraphie[2] seine Beobachtungen. Er brachte einen Tropfen Feuchtigkeit, in den zwei Zinnfolieelektroden tauchten, unter das Mikroskop, verband die Elektroden mit einer Stromquelle und verfolgte die Änderungen der Stromstärke mit dem Telephon. Gleich nach Ansetzen der EMK reißen sich kleine Metallpartikelchen von der Anode los und bewegen sich der Kathode zu. Dort laden sie sich um und kehren um oder bilden, was meist geschieht, eine feine Metallbrücke von einer Elektrode bis zur andern. Sowie diese fertig ist, schweigt das bis dahin tönende Telephon, und die Nadel des eingeschalteten vorher schwankenden Galvanometers kommt zur Ruhe. Wenn aber dann der Elektrolyt von elektrischen Wellen getroffen wird, setzen sich die Brücken wieder in Bewegung und reißen, das Telephon wird wieder unruhig, und an der Kathode entstehen Wasserstoffbläschen. Diese sind es, die die Brücke zerstören, der Sauerstoff bildet an der Anode Zinnoxyd. Die gegenseitige Depolarisation der Gase ist wegen der kleinen Entfernung sehr groß, weit unterhalb der Zers-spannung geht Strom hindurch. Elektrolyse findet statt, auch wenn destilliertes Wasser

---

1) Electricien (2) **27.** 20 bis 26. 2) J. Frankl. Inst. **158.** 241 bis 263.

oder Öl den Tropfen bilden, mit ersterem bekommt man deutliche Zinniederschläge bereits mit $^1/_{10}$ Volt. Vf. beschreibt die Anwendung solcher Detektoren in der Technik der Funkentelegraphie.

Eine andere, elektrochemisch interessantere Form des elektrolytischen Detektors hat W. Schlömilch[1] beschrieben. Er schreibt darüber: „Wenn man eine gewöhnliche Polarisationszelle mit Pt- oder Au-Elektroden, in verd. Säure eingetaucht, an eine Stromquelle anschließt, deren EMK um einen geringen Betrag höher ist als die Gegen-EMK der Zelle, so daß durch die Zelle ein dauernder Zers-strom fließt und sich eine zarte Gasentw. an den Elektroden einstellt, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschalteter Stromanzeiger eine Verstärkung des Stromes an, sobald die Zelle durch elektrische Wellen bestrahlt wird." Die Verstärkung ist nach Schlömilchs Versuchen um so größer, je kleiner die Oberfläche der Anode ist. Ferner bleibt der Effekt bei kathodischer Polarisation aus, woraus Vf. schließt, daß die Natur der Gasart eine wesentliche Rolle spielt. Die Empfindlichkeit hängt ab von der Größe des Ladestromes, den Vf. deshalb bei der technischen Ausführung des App. regulierbar machte. Die Stärke der Erregung der Zelle ist der Intensität der auftreffenden Welle proportional. Schlömilch versuchte keine Erklärung.

Fessenden[2] sucht die Erscheinung auf Erwärmung und dementsprechende Leitf-erhöhung des Elektrolyten zurückzuführen. In einem früher von ihm beschriebenen Wellendetektor, bestehend aus einem feinen Pt-Draht, der durch die auftretenden Wellen erwärmt und weniger leitend wird, hat er den Draht später durch einen feinen Flüssigkeitsfaden ersetzt, so daß der App. wegen der zur Stromableitung nötigen Elektroden mit dem Schlömilch-Detektor identisch wird.

Gegen die Erklärung Fessendens wendet sich M. Reich (Einige Beobachtungen am Schlömilch-Wellendetektor für drahtlose Telegraphie[3]). Daß sie nicht ausreicht, geht schon daraus hervor, daß die Stromstärke infolge Auftreffens der Wellen auf die Zellen leicht auf das Zehnfache ansteigen kann, was einer Leitf-erhöhung entsprechen würde, die selbst durch Erwärmen auf den Siedepunkt nicht erreicht werden kann. Vf. machte Versuche mit einer halben, durch nichtoscillatorische Entladung eines Kondensators gelieferten Welle. Geht die Entladung in Richtung des konst.

1) Elektrot. Z. **24**. 959 bis 961 (1903).
2) Ib. **24**. 586; El. World 19. 9. 03. 3) Phys. Z. **5**. 338 bis 340.

Stromes, so daß dieselbe Elektrode für beide Stromarten Anode ist, so ist der Ausschlag des Galvanometers klein. Erfolgt die Entladung umgekehrt, so ist der Ausschlag groß, und zwar größer, als wenn die Entladung direkt, ohne Zwischenschaltung der Zelle, durch das Galvanometer geht. Danach müßte der Wid. durch die elektrische Welle negativ geworden sein, was natürlich unmöglich ist. Es kann sich also nur um eine Änderung der Polarisation handeln. Vf. glaubt, daß die von Ruer[1] beobachtete Erscheinung, Auflsg. von Pt-Anoden in H_2SO_4 durch gleichzeitige Wirkung von Wechsel- und Gleichstrom hier eine Rolle spielt.

Für die Richtigkeit der Erklärung der Erscheinung als Polarisationsänderung lieferte M. Dieckmann einen weiteren Beweis in einer Veröffentlichung Über den Schlömilch-Wellendetektor.[2] Er benutzte als Gleichstromquelle die Versuchszelle selber, ein Reagenzrohr, unten mit $CuSO_4$-Lsg. beschickt, darüber NaCl-Lsg. geschichtet, negative Elektrode amalgamiertes Zn, positive ein 0,15 mm starker, in eine Glasröhre eingeschmolzener, an der Einschmelzstelle abgeschnittener Pt-Draht, so daß dessen Elektrodenoberfläche etwa 0,056 qmm betrug. Die Elektroden waren durch einen Wid. $R = 1590$ Ohm mit Galvanometer kurzgeschlossen, und durch zwei Kondensatoren hindurch mit den Enden des Induktoriums verbunden. Stand die Elektrode in der NaCl-Lsg., so stieg der konst. Strom von 0,000022 A. auf 0,00048 A., indem der positive Teil der Wechselstromspannung die Polarisationsschicht zerstörte. Tauchte die Elektrode aber in die $CuSO_4$-Lsg., so daß die Polarisation klein war, so sank der Strom von 0,000613 auf 0,0004 A., die Anordnung wirkte also wie ein Antikohärer. Ist E die EMK der Zelle oder der Hilfsspannung, e und J' Polarisation und Stromstärke in erregtem, ε und J dieselben in unerregtem Zustande, W der Wid. des ganzen Gleichstromkreises, und x die relative Erregung (relativ, da x umgekehrt proportional der Anodenoberfläche ist), so ergibt sich die Gleichung

$$J' = \frac{E - E\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{x+1}}{W},$$

die aus den Ausschlägen des Galvanometers die relative Größe der Erregung zu ermitteln gestattet. Eine Zelle mit einer Pt-Anode von 0,085 qmm Fläche ergab bei einem Wid. $W = 350\,\Omega$ folgende Konstt.:

---

1) Z. physik. Chem. **49**. 81; Jahrb. **10**. 419.

2) Physik. Z. **5**. 529 bis 531.

E in Volt	4	6	8	10
J Ausschlag in unerregtem Zustand	0,00037	0,000118	0,0022	0,0037
$\varepsilon = E - JW$	3,87	5,6	7,23	8,7

Daraus berechnete und zeichnete Vf. die Kurven mit relativer Erregung als Abszisse, und J' als Ordinate für die vier obigen Spannungen, mit deren Hilfe man x aus J' und J' aus x bestimmen kann. So fand Vf. bei einer bestimmten Erregung (E wie oben)

die Stromstärken 0,00152 0,0043 0,0076 0,0132,

während sich aus den Kurven

die Stromstärken 0,0013 0,004 0,0073 0,012

ergeben. Die Empfindlichkeit, d. h. Änderung des Galvanometerausschlages im Verhältnis zur Änderung der relativen Erregung ergibt sich aus obiger Gleichung zu

$$\frac{dJ'}{dx} = \frac{E}{W}\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{x+1} \cdot \ln\frac{E}{\varepsilon}.$$

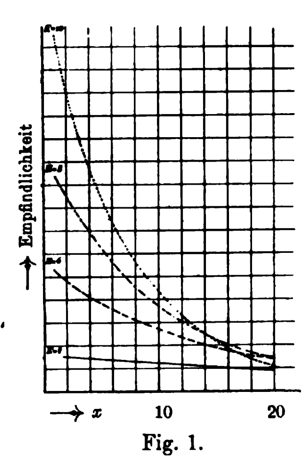


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt die hiernach gezeichneten Empfindlichkeitskurven. Man erkennt, daß die Hilfsspannung $E = 8$ am günstigsten ist zwischen $x = 14$ und $x = 20$, daß bei höheren Erregungen $E = 6$, bei kleineren $E = 10$ die größte Empfindlichkeit erzeugt.

V. Rothmund und A. Lessing ergänzen in einer Arbeit Versuche mit dem elektrolytischen Wellendetektor[1] die Versuche Reichs und Dieckmanns; sie wählten versch. Metallspitzen und die Polarisation wenig höher, als die Spannung der Gasentw., weil bei niederen Polarisationen der Effekt ein größerer ist. Sie fanden dabei, daß derselbe stets auftritt, welches auch der Vorgang an der Spitzenelektrode ist; allerdings ist er etwas kleiner, wenn die Spitze Kathode ist. Die Natur des chem. Vorgangs an der Elektrode ist ohne Einfluß.

Zur Erzeugung der Wellen diente ein Blondlotscher App. Ein Plattenkondensator aus Zn-Platten entlud sich durch eine Funkenstrecke. Vom Empfängerkreis gingen zwei 4 m lange parallele Drähte aus und von deren Mitte zwei Leitungen an die Zers-zelle, deren eine durch einen Kondensator unterbrochen war. Eine verschiebbare Brücke auf den parallelen Drähten ermöglichte eine Abstimmung. Es war schwer, die Funkenstrecke konstant zu halten, deshalb wurde ihre Wirksamkeit stets durch eine gleichzeitig einge-

1) Ann. Phys. **15.** 193 bis 212.

schaltete Vergleichszelle aus Pt-Platte, Pt-Spitze und H_2SO_4 kontrolliert. Versuche, bei denen der Effekt auf diese Vergleichszelle nicht auf 10% konst. blieb, wurden verworfen. Fig. 2 zeigt die Anordnung. Das doppelte U-Rohr enthält also in der Mitte die Spitze, deren Potential gegenüber einer Normalelektrode gemessen werden konnte. Links befand sich die unpolarisierbare Elektrode. Spitze und Elektrode wurden polarisiert mit Hilfe der Abzweigung vom Akk. und die hindurchgehende Stromstärke mittels des Spiegelgalvanometers gemessen. Dann wurde der Wellenerreger in Bewegung gesetzt, die Stromstärke wieder gemessen und schließlich zum dritten Male nach Aufhören der elektrischen Wellen. Die Metallspitze bestand aus 0,02 mm starkem Draht, der an seiner Einschmelzstelle in Glas abgeschnitten war. Es ergab sich, daß die Spannung durch die Wellen stets verkleinert wird, aber nur sehr wenig, während die Stromstärke sehr steigt. So z. B. erhielten Vff. in normaler H_2SO_4, wenn die Spitze Anode war, folgende Werte:

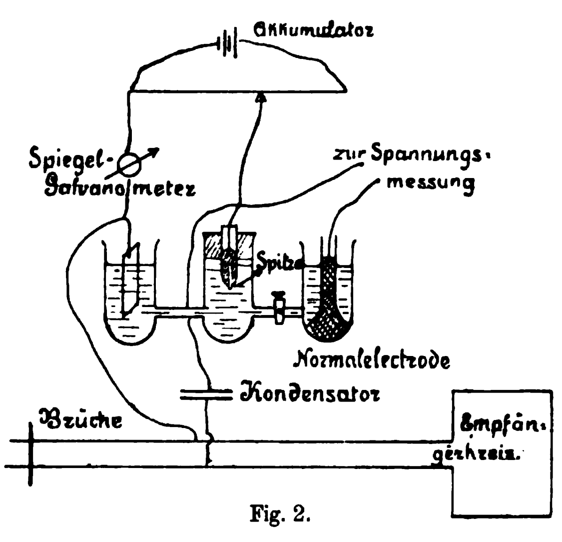


Fig. 2.

Spannung (Volt)	ohne Wellen	0,313	0,700	1,070	1,222	1,292
„ „	mit „	0,294	0,688	1,039	1,162	—
Stromstärke	ohne „	0,0	0,1	1,5	8,6	24,6
„	mit „	2,5	11,0	27,0	> 50,0	—

Eine Nachwirkung ist stets vorhanden, verschwindet aber schon nach 1 Minute. Versuche mit versch. H_2SO_4-Konzz. zeigten, daß die Wirkung um so größer ist, je größer die Leitf. der Lsg. In den Kurven Fig. 3 bis 10 auf S. 50 ist die Abszisse die Polarisationsspannung, Ordinaten sind die Stromstärken. Die punktierten Kurven beziehen sich auf die bei der Einwirkung der Wellen ausgeführten Versuche. Man sieht, daß der Effekt um so größer wird, je höher die Leitf. H_2SO_4-Lsg. ist, am größten also bei 30%. Eine Mischung

von H_2SO_4 und K_2SO_4 gab denselben Effekt wie eine reine H_2SO_4-Lsg. derselben Leitf., also ist die Leitf. der Lsg. maßgebend.

Bei Metallen, die sich niederschlagen, ist eine lange Nachwirkung vorhanden, so ergab sich z. B. für eine Cu-Spitze als

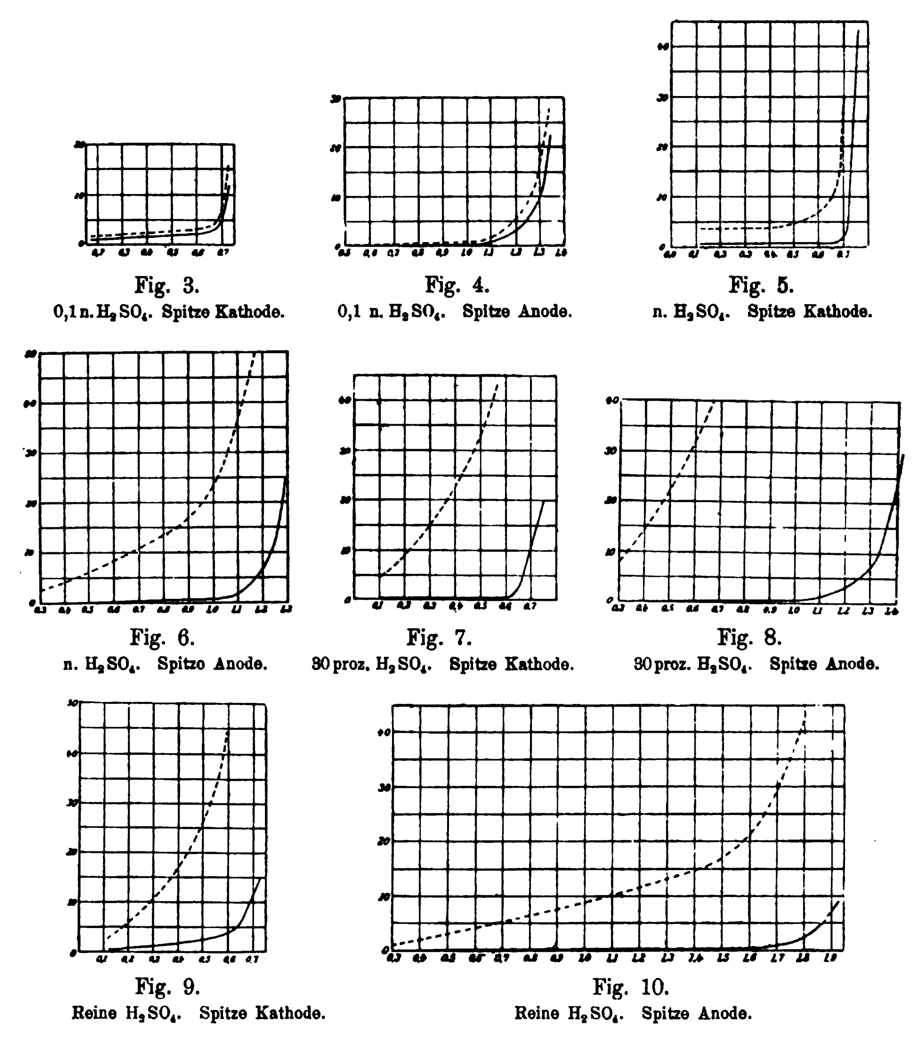


Fig. 3. 0,1 n. H_2SO_4. Spitze Kathode.

Fig. 4. 0,1 n. H_2SO_4. Spitze Anode.

Fig. 5. n. H_2SO_4. Spitze Kathode.

Fig. 6. n. H_2SO_4. Spitze Anode.

Fig. 7. 80 proz. H_2SO_4. Spitze Kathode.

Fig. 8. 80 proz. H_2SO_4. Spitze Anode.

Fig. 9. Reine H_2SO_4. Spitze Kathode.

Fig. 10. Reine H_2SO_4. Spitze Anode.

Kathode in $CuSO_4$ folgendes: Vor Einschaltung der Wellen betrug bei einem Versuch die Stromstärke 17,1, nach 1 Minute 16,9, nach 2 Minuten 16,3, während der Wirkung der Wellen war die Stromstärke 21,8, nach 1 Minute 25,7, nach 2 Minuten 28,0. Nach Ausschaltung der Wellen war die Stromstärke 24,2, nach 1 Minute 23,8 und sank dann langsam auf den früheren Wert.

Eine Erklärung der Stromsteigerung durch eine durch die Wellen erzeugte höhere Temp. ist nicht möglich, denn dann müßte bei Lsgg. von negativem Temp-koeffizient der Leitf. der Strom abnehmen; eine mit phosphoriger Säure gefüllte Detektorzelle zeigte aber Zunahme. Vf. glaubt ebenso wie Reich (S. 46), daß der Vorgang der Einwirkung eines Wechselstromes auf eine polarisierte Zelle ganz analog ist, wie es z. B. von Ruer bei der Auflsg. von Pt gefunden ist. Tatsächlich zeigt sich auch stets eine Abnahme der Polarisations-EMK.

Eine ähnliche Einwirkung findet man bei Elementen, deren eine Elektrode eine Metallspitze ist. Die Elemente wurden durch einen großen Wid. geschlossen und die von ihnen gelieferte Stromstärke mit und ohne Wellen beobachtet. Bei unpolarisierbaren Elementen, wie z. B. dem Daniell-Element, ist der Effekt sehr klein, wird aber merklich, wenn man das Daniell-Element durch Ersatz der $Cu^{\cdot\cdot}$-Lsg. durch Säure leichter polarisierbar macht. Folgende Tabelle zeigt die Resultate.

Spannung (Volt)			Stromstärke		
ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis	ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis
Cu-Spitze/n. H_2SO_4, KNO_3, n. $ZnSO_4$/Zn.					
0,554	0,773	1,39	20,5	30,1	1,47
Zur H_2SO_4 ein Tropfen $Cu(NO_3)_2$.					
0,804	0,950	1,18	27,5	34,3	1,25
Zusatz von $Cu(NO_3)_2$ bis zu merklicher Blaufärbung.					
0,834	0,970	1,17	29,2	35,0	1,20
Zusatz von $Cu(NO_3)_2$ bis zu starker Blaufärbung.					
0,847	0,914	1,08	34,9	37,5	1,07
Anstatt der H_2SO_4 fast gesättigtes $Cu(NO_3)_2$.					
1,052	1,061	1,02	43,8	44,3	1,02

Ähnliche Resultate lieferte das Smee-Element, und am empfindlichsten gegen die Wellen waren Oxydations- und Reduktionselemente, wie die folgende Tabelle zeigt (Überschriften wie in voriger Tabelle).

Platinspitze/n. H_2SO_4 mit etwas $K_2Cr_2O_7$, n. $H_2SO_4 + Hg_2SO_4$/Hg.					
0,020	0,230	11,5	0,8	8,0	10
Platinspitze/n. H_2SO_4 mit etwas $KMnO_4$, n. $H_2SO_4 + Hg_2SO_4$/Hg.					
0,121	0,411	3,4	4,4	15,2	3,5
Platinspitze/n. NaOH mit $SnCl_2$ — n. $H_2SO_4 + Hg_2SO_4$/Hg.					
0,031	0,520	16,7	0,6	24	40

Die Zinnchlorürkette ist äußerst polarisierbar. Im offenen Zustand hat sie 1,012 Volt, durch 10^{-6} Ohm geschlossen nur 0,031, daher die große Einwirkung der Wellen.

Wie W. Nernst und F. v. Lerch in einer Untersuchung Über die Verwendung des elektrolytischen Detektors in der Brückenkombination[1] zeigen, kann man den Detektor als Nullinstrument in der Brückenkombination benutzen, wenn man dieselbe nach dem Verfahren von Nernst[2] mit schnellen Schwingungen speist. Der Detektor stellt sich sofort wieder auf die Nulllage ein, wenn der Wechselstrom aufhört. Vor dem Kohärer hat er den Vorteil, daß er keine Reizschwelle besitzt, also mit abnehmender Stärke des Wechselstromes allmählich schwächer wird und nicht wie jener voll anspricht oder ganz versagt. Die Wirkungsweise besteht wahrscheinlich in dem Durchschlagen von dünnen Übergangswidd. auf den Elektroden. Fig. 11 stellt die Versuchsanordnung für die Messung der DC dar, und zwar bedeutet: *A* ein Induktorium, das zuerst mit einem Deprez-Unterbrecher, später mit einem Simonschen elektrolytischen Lochunterbrecher betrieben wurde; *B* System aus Selbstinduktion und Kapazität, das sich durch die Funkenstrecke *a* entlädt. Kapazität *b* besteht aus zwei Leydener Flaschen (etwa 0,005 Mikrofarad), die Selbstinduktion *c* aus sechs Windungen auf einem Becherglas, zwischen die wieder sechs Windungen gewickelt sind, durch die das System *C* erregt wird; Kapazität *d* (Leydener Flaschen) etwa 0,0038 Mikrofarad; *e* Selbstinduktion wie bei *c*, speist die eigentliche Brücke; $p_1 = p_2$ etwa 15200 cm, 16 Windungen auf einem Glas von 7,5 cm Durchmesser; *ff* Meßkondensator mit dicken Glasplatten; *gg* Kompensationsgefäße; *D* elektrolytischer Detektor; *h* Telephon oder Galvanometer; *k* Kondensator von etwa 4 Mikrofarad.

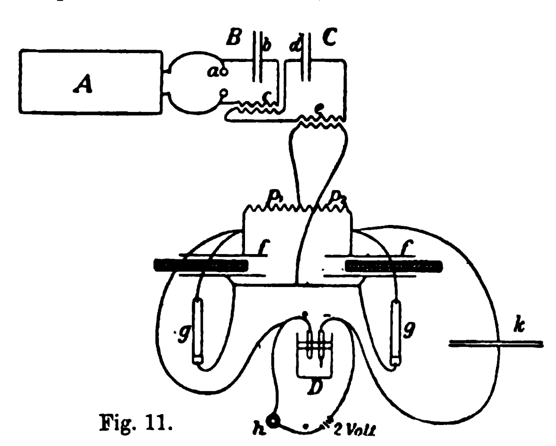


Fig. 11.

Es hatte sich gezeigt, daß es ein Vorteil für das Minimum war, die Schwingungen durch das zwischengeschaltete System zu filtrieren. Störende Nebengeräusche blieben dann aus. *B* und *C* standen nahe in Resonanz: Schwingungszahl: n_B etwa $1{,}7 \cdot 10^6$ und

1) Gött. Nachr. **1904**. 166; Ann. Phys. **15**. 836 bis 841.

2) Jahrb. **4**. 29; Wied. Ann. **60**. 600.

n_C etwa $1,4 \cdot 10^6$. Große Kapazität und kleine Selbstinduktion für die schwingenden Kreise sind für die Güte des Minimums nützlich, welches dem Telephonminimum an Schärfe kaum nachsteht. Folgende DC (Aichfl., Benzol, DC = 2,288) wurden bei 18° erhalten.

	Verfasser	Drude	Turner
Chloroform	5,1	4,95	5,2
Äthyläther	4,37	4,36	4,37
Äthylalkohol	25,9	—	26,8
Wasser	81,7	81,7	81,1

Vff. beschreiben auch einige Wid-messungen, und es ergab sich, daß Widd. zwischen 40 bis 1100 Ohm sich auf einige ‰ genau bestimmen lassen. Auch bei annähernd sinusförmigen Strömen von 6000 Frequenz ist der Detektor brauchbar.

Wehneltunterbrecher. — Das Spektrum des Wehneltunterbrechers hat Harry W. Morse[1] untersucht. Die Arbeit schließt sich an die im vorigen Jahrbuche[2] ref. Arbeit von Bolton an. Die Wehneltzelle bestand aus einem Becher mit einer großen Elektrode aus Pt, Pb oder Al, und einer kleinen aus Draht des zu untersuchenden Metalles, oder wenn ein Salz des letzteren als Elektrolyt benutzt wurde, aus Pt oder C. Dann dienten die Spektrallinien des Pt oder der Verunreinigungen des C als Vergleichsmittel. Untersucht wurden die Spektra von Li (C-Elektrode in LiCl), Na (C-Elektrode in NaCl), K (C-Elektrode in KCl), Ca, Sr und Ba (Pt-Elektrode in dem betreffenden Chlorid), Mg, Al, Ag, Zn, Sn, Pb (Draht des betr. Metalls in HCl), Hg (Pt-Elektrode in $Hg(NO_3)_2$). Die Spektra wurden mit einem Roland-Konkavgitter photographiert. Vf. gibt die Photographien und erörtert das Auftreten der versch. Linien und Banden, indem er die gewonnenen Spektra mit dem Bogen- und Funkenlicht zwischen Elektroden aus dem betr. Metall vergleicht. Wenn der Elektrolyt heiß wird, nimmt die Intensität ab; das Spektrum bleibt dasselbe, ob das zu untersuchende Metall als aktive Elektrode dient oder in der Lsg. ist, ebenso ob es Anode oder Kathode ist, doch ist im letzteren Falle die Intensität größer; ob Gleich- oder Wechselstrom benutzt wurde, war gleichgültig. Jedenfalls ändert sich während des Versuchs die Temp. in der leuchtenden Zone fortwährend, so daß man von dem Wehneltunterbrecher eine Übereinanderlagerung versch. Formen des Spektrums erhält. Die große Affinität des durch die Diss. des H_2O entst. O_2 zu Al, Mg, Ca und Ba dürfte das Auf-

1) Astrophys. J. **19**. 162 bis 186. 2) Jahrb. **10**. 435 u. 515.

treten von Spektralbanden erklären. Im übrigen müssen wir wegen der Einzelheiten auf das Original verweisen.

K. R. Johnson (Einige Beobachtungen über die Wirkung im Lochunterbrecher)[1] sammelte die im Loch des Lochunterbrechers entw. Gase. Er fand $^1/_5$ des gesammelten Gasvolumens O_2, $^4/_5$ H_2. Offenbar entstammen beide der Diss. des H_2O infolge der Funken, wobei ein Teil des O_2 in O_3 umgewandelt wird, der sich in der Fl. löst.

Osmotischer Druck.[2] — Eine Arbeit von H. W. Morse, Neue osmotische Membranen, erzeugt durch Elektrolyse, enthält ohne Mitteilung von Einzelheiten die Angabe, daß elektrolytische, in porösem Material gebildete Membranen von den Ferrocyaniden des Zn, Cd, Mn und UO_2, sowie die Phosphate von Cu und UO_2 und die Hydroxyde von Fe und Al für osmotische Versuche vielversprechende Eigenschaften haben.

Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley[3] beschreiben eine Methode zur Messung des osmotischen Druckes, die zwar nur annähernde Übereinstimmung mit dem theoretischen Druck gibt, aber doch zur genaueren Messung anscheinend vervollkommnet werden kann. Die Methode ist die von Tammann, nach welcher die zu untersuchende Lsg. durch eine halbdurchlässige Wand von reinem Wasser getrennt wird, und durch eine Druckvorrichtung unter einen so hohen hydrostatischen Druck versetzt wird, daß das Eindringen des Wassers in die Lsg. grade verhindert wird. Der osmotische Druck der Lsg. ist dann gleich dem hydrostatischen Druck, der durch ein Manometer gemessen wird. Ein Messingzylinder und eine damit kommunizierende Druckvorrichtung enthielten die Rohrzuckerlsg. Durch den Zylinder hindurch ging konzentrisch ein poröses Porzellanrohr, in dessen Poren eine Ferrocyankupfermembran erzeugt war. Das Rohr und eine daran geschlossene Kapillare, an der der Höhenstand des Wassers abgelesen werden konnte, waren mit Wasser gefüllt. Bei niederen hydrostatischen Drucken sinkt das Wasser in der Kapillare, bei höheren steigt es. Beim Umkehrpunkt ist der osmotische Druck in der Lsg. gleich dem hydrostatischen Druck im Zylinder. Die Dichtungen zwischen Rohr und Zylinder und zwischen diesem und der Kapillare waren nicht ganz vollkommen, so daß einige unsichere Korrektionen nötig wurden.

1) Physik. Z. **5**. 742 bis 744.
2) S. auch osmotische Messungen weiter unten.
3) Proc. Roy. Soc. **73** 436 bis 442.

Immerhin ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch so, daß weitere Verbesserungen hoffnungsvoll erscheinen.

g Zucker pro Liter	Osmotischer Druck	
	beobachtet	berechnet nach Boyles Gesetz
120,7	9,5	8,4
240,0	21,3	16,7
360,0	37,0	25,1
420,0	43,0	29,2

Die halbdurchlässige Wand ließen Vff. nach Pfeffer sich durch Diffusion bilden, und verstärkten sie nach Morse und Horn[1] durch Elektrolyse; ein Strom wurde hindurchgeschickt, bis der elektrische Wid. der Membran konst. geworden war (etwa 170000 Ohm). Von Zeit zu Zeit wurde die Membran elektrolytisch verstärkt, wobei sich ein Zuckerzusatz zu der äußeren ferrocyankalischen Lsg. gut bewährte.

Joh. Šebor bestimmte die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran.[2] Um eine widerstandsfähige Membran zu erzeugen, benutzte Vf. eine Abänderung der von Morse und Horn[3] beschriebenen elektrischen Methode. Eine kleine Pukalzelle, wie sie zu Filtrationszwecken benutzt wird, wurde durch Einsaugen von NaOH, dann HCl und schließlich H_2O von lsl. Substt. befreit und gewaschen. Dann wurde durch die Poren hindurch eine 5proz. Ferrocyankalilsg. mit einigen Tropfen Essigsäure eingesaugt, so daß die Membran sich später hauptsächlich an der Oberfläche des Materials ausbildete, damit sich bei den osmotischen Versuchen keine Lsg. in den Poren ansammelte. Die außen abgespülten Zellen wurden in eine 5proz. $CuSO_4$-Lsg. gehängt und mit Hilfe von Cu-Elektroden wurde ein Ampère durchgeschickt, die Zelle aber von Zeit zu Zeit herausgehoben und abgewischt. Der Strom wurde abgebrochen, als er nach einer Stunde sehr klein geworden war. Die Zelle wurde sechs Wochen in oft erneutem Wasser gewaschen. Wasser sickerte dann nicht mehr in meßbarer Menge durch. Dann wurde zu den Diffusionsversuchen bei $17^0(\pm 1/4^0)$ die mit Zuckerlsg. gefüllte Zelle in Wasser gestellt und die Lsg. gerührt. Aus folgender Tabelle sieht man, daß die „Durchlässigkeitskonst." *k* der Zelle bei den versch. Zuckerkonzz. gut konst. bleibt.

1) Am. chem. J. **26**. 80; Jahrb 8.
2) Z. Elch. **10**. 347—353. 3) Jahrb. **9** 41.

g Sacharose im l	Theoretischer osmotischer Druck p in Atm.	Dauer Δt Stunden	Durchgeflossene Wassermenge Δx ccm	$k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ccm
20	1,38	17	0,29	0,0124
30,3	2,11	16	0,41	0,0121
61,3	4,27	5,5	0,28	0,0120
100	6,95	5	0,41	0,0118
150	10,43	3	0,36	0,0115
200	13,90	2	0,31	0,0112
			Mittelwert	0,0118

Die Menge des in der Zeiteinheit durch die halbdurchlässige Membran geflossenen Wassers ist demnach dem osmotischen Drucke der gelösten Substanz direkt proportional.

Versuche mit Sacharose, Glykose und Mannit gaben $k = 0{,}0146$. Eine kleine Abnahme der Konstt. mit der Konz. dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei höheren Konzz. etwas Lsg. in die Membran eindringt und dort einen Diffusionswid. erzeugt. Die Diffusionsgschw. nimmt mit der Temp. rasch zu, wie folgende Tabelle zeigt und zwar annähernd direkt prop. der Zunahme der Wasserdiss.:

Temp. Grad C.	Konz. g im l	Druck p in A.	Dauer Δt Std.	Wassermenge Δx ccm	Konst. $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ccm	Diss.-Grad des Wassers $10^7\,\alpha$	$\frac{k}{\alpha}\,10^{-9}$
0	100,4	6,58	5	0,24	0,0073	0,35	2,08
17	101,0	7,02	4	0,40	0,0142	0,76	1,87
27	99,3	7,13	2	0,31	0,0217	1,13	1,92
37	99,1	7,37	2	0,45	0,0307	1,60	1,92

Aus der Diffusionsgeschw. läßt sich nach der Gleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k p$$

der Druck und hieraus die Mol-größe gelöster Stoffe bestimmen. So ergab sich für 0,2 n. $BaCl_2$-Lsg. der Druck 11,93, während sich aus der Diss. 11,13 Atm. berechnet. Ohne Diss. würde er 4,73 betragen haben. Ferner ergab sich das Mol-gewicht der Raffinose zu 530 statt 594. Dextrin gab die Mol-größe 1032, während Pfeffer 971 fand, was der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{6,3}$ entsprechen würde. Schließlich wurde die Frage zu beantworten gesucht, ob bei der Glykose Komplexbildung vorhanden ist, so lange Multirotation besteht. Die Glykose wurde in Wasser gelöst und die Diffusionsgschw. zugleich mit der Polarisation bestimmt; während sich die Rotation von 95,7 auf 52,7 änderte, änderte sich die Diffusion nicht,

und die Mol-größe ergab sich zu 186, während sie sich aus der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu 180 berechnet. Die Änderung der Rotation scheint also nicht durch Komplexbildung nach der Formel

$$(C_6H_{12}O_6)_2 \rightleftarrows 2\,C_6H_{12}O_6$$

sondern durch Hydration nach der Formel

$$C_6H_{12}O_6 + x\,H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6(H_2O)_x$$

zu erklären zu sein.

Wasserelektrolyse. — Einen billigen Apparat zur Demonstration der Wasserelektrolyse beschreibt J. L. Beeson.[1] Ein U-Rohr mit oben zugeschmolzenen und graduierten Schenkeln, das mit dem Elektrolyten gefüllt ist, hat unten ein Ansatzrohr, das in ein Gefäß mit Elektrolyt taucht. Das Ganze hat also die Form einer Stimmgabel. An den Biegungen befinden sich die Einschmelzstellen der Elektroden. Ob der App. vor den bekannten ebenfalls billigen Demonstrationsappp. Vorteile hat, und welche, ist nicht erwähnt.

S. S. Mereshkowsky beschreibt einen Apparat zum Erhalten von Wasserstoffgas auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases[2], der besonders zur Lieferung des H_2 für Anaerobenkulturen bestimmt ist, und so eingerichtet ist, daß Gasbläschen nicht in den Ergänzungsbehälter eintreten können, daß durch Heben und Senken der letzteren der Druck des Gases geändert werden kann, damit man nicht in der Anzahl der Waschflaschen beschränkt ist, und daß sich der App. nach dem Gasverbrauch selber reguliert.

Diaphragma. — F. M. Perkin beschreibt eine Form von porösem Diaphragma[3], welche er als sehr geeignet für Laboratoriumszwecke befunden hat. Es besteht aus zwei konzentrischen, perforierten Porzellanzylindern, zwischen welche Papier, Asbest oder anderes Material gepackt wird, je nach dem Zweck des Diaphragmas.

Widerstände. — Einen fein regulierbaren Wid. für Kompensationszwecke, den er Widerstandsbürette nennt, beschreibt W. J. van Heteren.[4] Ein $^3/_4$ bis 1 m langer dünner Platindraht befindet sich in einer beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre, durch

1) J. Am. Chem. Soc. **26**. 324.

2) Centr. Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde (2) **11**. 786 bis 800; Chem. Centr. **1904**. I, 1313.

3) Z. Elch. **10**. 468.

4) Chem. Weekblad **2**. 53 bis 54 (1905).

die Schmelzstellen nach außen tretend. Unten trägt das Glasrohr einen Ansatz, der durch einen Gummischlauch mit einem in der Höhe verstellbaren Quecksilberreservoir verbunden ist. Man kann so den Pt-Draht bis zu einer meßbaren Höhe mit Hg umgeben und so seinen Wid. beliebig ändern. Oben hat das Glasrohr ein Luftloch.

Einen vollständigen Kompensationsapparat der Firma Hartmann & Braun beschreibt J. A. Montpellier.[1]

Einen von Nernst entworfenen Doppelwiderstand bringen Gebr. Rustrat in den Handel[2], der für Widd. von 500 bis 1200 Ω konstruiert wird und vielseitiger Verwendung fähig ist. Von zwei parallel gestellten Schieferrhomboedern ist der eine mit dickem Konstantandraht (20 bis 30 Ω), der andere mit dünnem (500 bis 1200 Ω) umwickelt; auf der einen Seite sind die Enden der Windungen miteinander verbunden. Auf den Windungen laufen Kontaktschieber, die auf Metallstangen verschiebbar sind. Legt man an die freien Enden der Windungen eine EMK, z. B. die Lichtleitung, so kann man von den Schieberstangen beliebige Spannungen abnehmen; durch Verschieben des einen Kontaktes werden große, durch Verschieben des anderen kleine Spannungsänderungen erzielt; die Schaltung eignet sich besonders gut zur Messung von Zers-spannungen. Schaltet man die beiden Widd. parallel, indem man die beiden Enden der Windungen überbrückt, so ermöglicht die Verschiebung des Schleifkontaktes der dünndrähtigen Wickelung eine äußerst feine Regulierung des Wid. Nach Lösung beider Verbindungsstücke sind die beiden Widd. voneinander isoliert und können unabhängig in zwei beliebigen Stromkreisen benutzt werden.

Kapillarelektrometer und seine Theorie s. das Kapitel Elektromotorische Kraft; **Analytische Apparate** s. Analyse; **Voltameter** s. Elektrolyse.

Das periodische System.

Hier ist besonders ein umfangreiches Buch von George Rudorf zu nennen: Das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik[3], das einen sehr guten Überblick gewährt und wegen seines Reichtums an Tabellen über die Eigenschaften der Elemente und wegen seiner sorgfältigen Literaturangaben eine wertvolle Ergänzung jeder Handbibliothek ist, und das ferner zeigt, einen wie großen Nutzen das periodische System

1) Electrien **27**. 97 bis 102.
2) Z. Elch. **10**. 93 bis 94.
3) Verlag von Voss, Hamburg-Leipzig.

schon der Chemie geleistet hat und noch leisten kann. Nach Besprechung der Vorläufer des periodischen Systems und der Gesetze von Gay-Lussac, Dulong u. Petit, Mitscherlich und der Hypothese von Avogadro erörtert Vf. die Beziehungen zwischen den Atomgewichtszahlen selber, die Proutsche Hypothese, die bisher gemachten Versuche, die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen zu erklären, und die sonstigen mehr oder weniger wertvollen oder wertlosen Spekulationen über die Beziehung der Zahlen untereinander. Das folgende Kapitel bespricht die ungleich wichtigeren Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten, nämlich Valenz, spez. und Atomwärme, spez. Gewicht und Atomvol., Schmelz- und Siedepunkte, kritische Temp., Ausdehnungskoeff., Wärmeleitf., latente Schmelzwärme, Refraktionsäqu., Spektra der Elemente, Serienbildung, magnetische Eigenschaften, Leitf., Elektroaffinität, Farbe, allgemeine physik. und mechanische Eigenschaften, Elastizitätsmodul, und zu allen diesen Eigenschaften, die in mehr oder weniger deutlicher periodischer Funktion zu den Atomgewichtszahlen stehen, werden sorgfältig gesammelte, kritisch bearbeitete Tabellen gegeben. Im folgenden Kapitel werden in ähnlicher Weise die Beziehungen zwischen den Eigenschaften typischer Verb. mit dem Atomgewicht der Konstituenten besprochen. Weiter werden die Anwendungen des periodischen Gesetzes, z. B. zur Vorhersagung unbekannter Elemente u. dgl., erörtert, und die bisher veröffentlichten Vorschläge betr. Abänderung des Mendelejeff-Meyerschen Systems, wobei Vf. zu dem wohl zutreffenden Schluß gelangt, daß die ursprüngliche Form noch immer die beste ist. Der zweite Teil des Buches bespricht das Problem der Bildung der chem. Elemente und ihrer Umwandlung ineinander, sowie die Spekulationen über die Zus. der Materie. Den Schluß bildet eine sorgfältige Sammlung von Tabellen der obengenannten Eigenschaften und anderer.

Henri Moissan gibt in einer Monographie über die Einteilung der Elemente[1] ebenfalls eine Übersicht über die Entw. des periodischen Systems und verwandter Theorien, und gibt zum Schluß eine von ihm selbst erdachte Einteilung, in der er die Elemente nach ihren chem. und physik. Eigenschaften in mehrere Untergruppen teilt: H, He; F, Cl, Br, J; O, S, Se, Te; Ne, A, Kr, X; N, P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta; B; C; Si, Ti, Zr, Ge, Sn; Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li; Ca, Sr, Ba, Ra; seltene Erden, Th; Be, Mg, Zn, Cd; Al, Ga, In; Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W, U; Tl, Pb; Cu, Hg; Ag;

1) Deutsch von Th. Zettel, Verlag von Krayn, Berlin.

Au; Os, Ru, Pt, Pd, Ir, Rh. Diese für die Disposition eines Handbuches wohl geeignete Einteilung (als solche war sie vielleicht auch nur gedacht, denn die Monographie ist gleichzeitig die Einleitung zu einem französischen Handbuch der Chemie) scheint dem Ref. doch gegenüber dem periodischen System sehr im Nachteil zu sein.

Über die Gesamtanordnung des periodischen Systems sind im Berichtsjahre keine referierenswerten Veröffentlichungen erschienen.

G. J. Stokes setzt mathematische, anscheinend vergessene Deduktionen von de Morgan fort, welcher ableitete, daß zwischen zwei Dingen x und y, wenn man nicht nur x und y, sondern auch Nicht-x und Nicht-y in Betracht zieht, sieben Mannigfaltigkeiten möglich sind, die er identical, sub-identical, super-identical, complete particular, super-contrary, sub-contrary und contrary nannte. Vf. findet[1], daß diesen sieben möglichen Kategorien die Elemente Li, Be, B, C, N, O und F entsprechen; Figuren erläutern die Auffassung.

B. Tschitscherin[2] bringt in einer Veröffentlichung: Die Gesetze der Bildung von chemischen Elementen, eine rein mathematische Entw. (ohne hypothetische Voraussetzungen oder experimentelle Daten) von Gesetzen, die er früher aus einem von ihm aufgestellten System hergeleitet hat.[3]

Eine merkwürdig kühne Hypothese hat E. W. Wetherel in drei Veröffentlichungen Unregelmäßigkeit der Atomgewichte[4] in die Welt gesetzt, in denen er die Atomgewichte von A, Be und Te, die Stellung des Zn, Cd und Hg in der Gruppe der alkalischen Erden, des Sn und Pb in der C-Reihe und des Cu, Ag und Au in der Alkalireihe bespricht. Vf. glaubt, daß die wahren Atomgewichte aller Elemente Vielfache von 4 sind, und daß diejenigen Elemente, deren Atomgewichte wir höher finden, von Satelliten begleitet sind, wie die Planeten von den Monden. Diese Begleiter, deren Absonderung einer späteren Generation vorbehalten bleibt, verändern die Eigenschaften der Elemente und machen, daß sie im periodischen System nicht an ihrer richtigen Stelle stehen. So hat A das Atomgewicht 36 und seine Monde das Gewicht 4, so daß es vor K zu stehen kommt; Te hat das Gewicht 124, seine Begleiter 4 usw. Die wahren Atomgewichte von Zn, Cd und Hg seien 64, 108 und 196, ihre infolgedessen sehr gewichtigen Monde verändern die Natur der Elemente, ohne sie würden es Erdalkalien sein. Ähnlich verändern die Monde die „Alkalien“ Cu, Ag und Au, auch zwei neue Ele-

1) Chem. N. **90**. 159.

2) J. russ. phys-chem. **36**. 359 bis 401; Chem. Centr. **1904**. I, 1542.

3) Ib. **21**. **24** und **29**.

4) Chem. N. **90**. 260 bis 262, 271 und **91**. 25.

mente läßt des Vf. Theorie mit samt ihren chem. Eigenschaften vorhersehen. Die Theorie des Vf. erinnert an diejenige von Rydberg.[1] Der richtige Kern der Theorie ist nach Ansicht des Ref. der, daß wir eine atmosphärische Hülle der Stoffe mitwägen, die eine Funktion vom Atomgewicht und Atomvol. ist.

Die wichtige Entdeckung der Bildung von He aus Ra hat den Anstoß zu einigen ernst zu nehmenden und vielen nicht ernst zu nehmenden Spekulationen gegeben. Genaueres über die Arbeiten, die die Beobachtung von Ramsay u. Soddy bestätigen, s. Kapitel Radioaktivität. William Ramsay u. Frederik Soddy bestätigten ihre Versuche[2] bei sorgfältiger Reinigung der Gase. Rudolf Schenck ist geneigt, die Emanation für Ozon anzusprechen[3], in dem sich das He der Laboratoriumsluft gelöst habe; dies veranlaßte Ph. Indrikson[4], den Versuch in einem Laboratorium zu wiederholen, in dem niemals Helium dargestellt war; er fand die Entstehung von He aus Emanation bestätigt. Desgleichen konnten Curie u. Dewar[5] sowie F. Himstedt und G. Meyer[6] die He-Entstehung aus Ra bestätigen, von denen letztere mit Zweifeln an den Versuch herangingen und deshalb alle möglichen Vorsichtsmaßregeln gegen einen Irrtum anwendeten.

H. Kauffmann (Über die Aufspaltung der Elemente[7]) ist infolge der genannten Beobachtungen der Ansicht, daß unsere Auffassung des periodischen Systems nunmehr eine andere werden müsse. Es sei wahrscheinlich, daß unsere sämtlichen Elemente aus anderen unbekannten Elementen entstanden seien, wie das He aus Ra. Gegen die Auffassung des Weltäthers als Element[8] macht Vf. geltend, daß sein Atomgewicht nicht nur etwas, sondern um das 100000fache kleiner sein müßte als das der anderen, und vor allem, daß die Ätherbewegungen (das Licht) transversale, die Gasbewegungen (Schall) longitudinale Wellen sind.

Walter Mackower[9] sucht in einer Arbeit Molekulargewicht der Radium- und Thoriumemanation den Emanationen einen Platz im periodischen System zu erteilen. Aus Diffusionsversuchen hatten Rutherford und Brooks sowie Curie und Danne für die Ra-Emanation ein Mol-gewicht zwischen 40 und 100 gefunden. Durch Diffundieren durch poröse Gipspfropfen, die mit Gasen von

1) Z. anorg. Chem. **14**. 66 (1897).
2) Proc. Lond. R. Soc. **73**. 346 bis 358; Z. physik. Chem. **48**. 682 bis 696.
3) Preuß. Akad. Wiss. **1904**. 37 bis 45.
4) Physik. Z. **5**. 214.
5) C. r. **138**. 190 bis 192.
6) Ann. Phys. (4) **15**. 184 bis 192.
7) Z. angew. Chem. **17**. 1397 bis 1398.
8) Vgl. Mendelejeff, Jahrb. **10**. 54.
9) Phil. Mag. **9**. 56 bis 77.

bekanntem Mol-gewicht geaicht wurden, erhielt Vf. das Mol-gewicht von etwa 96, wonach sie in die Halogengruppe zwischen Mo und Ru gehörte. Die Emanation des Th hat ein ähnliches Mol-gewicht.

In einem Vortrag über die Lehre von den Grundstoffen beschreibt W. Wislicenus[1] die Vorläufer des periodischen Systems von Aristoteles bis zu seiner Aufstellung durch Meyer und Mendelejeff und bespricht die Bedenken und die Art und Weise, wie dieselben zerstreut wurden. Die Beständigkeitsgrenze der Atome scheine im Ra erreicht zu sein und die letzten Bausteine der Materie seien die Elektrizitätsatome.

Eine energetische Theorie über die Entstehung der Materie sucht Arthur Michael aufzustellen.[2] Vf. führt die Materie auf zwei Urstoffe, Träger entgegengesetzter, potentieller chem. Energien zurück, die sich nach einer Reihe entropisch verlaufender Vorgänge in die vielen heute wirksamen Energiearten verwandelt haben. Die Beziehungen zwischen den beiden Korpuskeln seien analog denen zwischen Atomen, und die Atombildung sei durch mehr oder minder vollständigen Ausgleich der korpuskularen Energie vor sich gegangen. Bei vollständigem Ausgleich der potentiellen Energien der Korpuskeln resultieren passive Stoffe wie die Edelgase. Auch durch Aneinanderlagerung zweier aktiver Atome können die passiven Atome entstehen, z. B. N_2, wobei die nicht vollständig ausgeglichenen Energien vernichtet werden. Bei Elementen mit hohem Atomgewicht ist die Rk. zwischen den Korpuskeln umkehrbar.

Eine mit recht kühnen Erörterungen ausgestattete Arbeit von W. Hentschel[3] über den Ursprung und das Wesen der chemischen Elemente enthält die vielfach schon veröffentlichte und bisher fruchtlos gebliebene Theorie, daß die Materie eine Häufung strahlender Energie sei. Früher habe es viel mehr Elemente gegeben, die aber, wie jetzt das Ra, wieder in strahlende Energie zerfallen seien. Wegen der Einzelheiten müssen wir auf das Original verweisen.

Gustav Wendt[4] wendet sich in einer Veröffentlichung Zur Frage der neuen gasförmigen Elemente und das System der Elemente gegen Mendelejeff.[5] Vf. bezieht sich hauptsächlich auf eine 1891 von ihm veröffentlichte Monographie, in der er einen „Stammbaum“ der Elemente aufgestellt hat. H stehe an der Spitze der Halogenreihe. Die Elemente der inaktiven He-Reihe sind die

1) Verlag von Pietzker, Tübingen; Beiblätter **28**. 449.
2) J. pr. Chem. **68**. 487 bis 520; Chem. Centr. **1904**. (I) 420.
3) J. pr. Chem. **69**. 182 bis 192.
4) Apotheker-Ztg. **19**. 743 bis 744.
5) Jahrb. **10**. 54.

beweglichsten, deren Verbb. am leichtesten diss. Vf. nimmt in den Atomen feine Kapillarräume an, die bei hochatomigen am feinsten seien; dadurch werde z. B. in dem Ra das He festgehalten und das erwecke so den Schein der Entstehung von He aus Ra.

Über die Verteilung der Elemente in der Erde äußert sich L. de Launay.[1] Geologischen Erfahrungen gemäß haben sich die Elemente beim Erstarren der Erde folgendermaßen gruppiert: 1. H in der Überatmosphäre und den Sonnenprotuberanzen; 2. O und N in der Atmosphäre; 3. Li, Al, Na, K, Mg und Ca in der Silikatrinde der Erde, oben die drei ersten, unten die andern; 4. Cl, S, P in den Mineralisatoren; 5. Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Ti und V in den basischen Abschh.; 6. Cu in den mit basischen Ausscheidungen verknüpften Lagergängen; 7. Zn, Pb, Sb, Ag, Hg, Bi, W, Au, U und Ra in den eigentlichen Lagergängen. Die Reihenfolge ist etwa die der Atomgewichte, so daß sich die hochatomigen Elemente mehr der Mitte der Erde zugelagert haben. Am tiefsten sind dabei die bei hohen Tempp. inaktiven schweren Elemente gekommen.

Erwähnt sei hier eine eingehende Übersicht von C. Baskerville (The Elements verified and unverified[2]) über die bisher entdeckten Elemente, sowohl die gebliebenen wie auch die wieder verloren gegangenen, der Vf. eine kritische Besprechung aller hierher gehörigen Arbeiten anschließt. Die Menge der auf Zeit entdeckten Elemente überschreitet alles, was man ohne genaue Kenntnis der Literatur auch nur im entferntesten ahnen könnte.

Beziehungen zwischen Atomgewicht und Eigenschaften der Elemente. — Von allen Eigenschaften der Elemente hat das Atomvolumen eine am deutlichsten ausgeprägte Beziehung zum Atomgewicht. J. Traube[3] äußert in einer Arbeit Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atome und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente die Ansicht, daß man nicht das Atomgewicht, sondern besser das Atomvol. als unabhängige Variable einführt, weil die Beziehung der Eigenschaften der Elemente mit ihren Atomvoll. sich sehr viel deutlicher ausprägt, als mit den Atomgewichten. Vf. stellt den Satz auf, daß die physik. und chem. Eigenschaften der Elemente und Verbb. in erster Linie von dem Raum der Atome und der Moleküle abhängig sind. Er erörtert die von ihm früher erläuterten Begriffe: Innenvol., Außenvol. und

1) C. r. **138**. 712 bis 714.
2) Chem. N. **89**. 109, 121, 135, 150, 162, 170, 186, 194 u. 210.
3) Z. anorg. Chem. **40**. 372 bis 384.

Kovol.; das letztere ist zweimal so groß als das zweite und dieses kommt in der Größe b der van der Waalsschen Gleichung zum Ausdruck, während das Innenvol. durch die Atomrefraktion gegeben wird; der „innere Druck" ist das $\frac{a}{v^2}$ der van der Waalsschen Gleichung. Vf. bespricht eingehender die Beziehung zwischen dem Vol. und folgenden Eigenschaften: Kohäsion, Härte und Elastizität, Kompressibilität, Wärmeausdehnung, Weglänge und Diffusionsgschw., Verdampfungswärme, Schmelzpunkt und Siedepunkt, krit. Temp., Oberflächenspannung, Lichtbrechung, DC, spez. Wärme, Kristallform, Valenz, Affinität, Bildungswärme, Verbrennungswärme und EMK. Kennt man das Vol. bei zwei Tempp., so kann man höchst wahrscheinlich daraus die Eigenschaften des Stoffes beschreiben. Folgende Einzelheiten aus der Arbeit seien erwähnt: Verwandte Elemente haben annähernd gleiche Altomvoll. (z. B. Cl Br J, Platinmetalle, Ag Au, Bi Te, Ce La Nd Pr, Fe Mn Cr, Ni Co Cu). Die inneren Drucke $\frac{a}{v^2}$ wachsen mit abnehmendem Atomvol. Härte und Elastizitätsmoduln der Metalle gehen dem inneren Druck parallel. Die innere Reibung geht mit dem Kovol. ($v - b$ der van der Waalsschen Gleichung) parallel; Ausflußgschw. und Plastizität haben die Reihenfolge

K Na Pb Te Sn Cd Zn Sb

ebenso wie die Werte von $v - b$

2,77 1,22 0,44 0,41 0,33 0,31 0,21 0,19;

Bi macht eine Ausnahme. Wärmeausdehnung hängt von der Größe des Kovol. ab, und je größer jene ist, desto kleiner ist der Schmelzpunkt (d. h. die Temp., bei der die Teilchen gegenseitig verschiebbar werden). Die mol. Verdampfungswärme beim Siedepunkt ist $\frac{a}{v}$; bei Verbb. ist sie $\frac{v}{v - b}$. Für Elemente besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem abs. Siedepunkt und dem Ausdehnungskoeffizienten. Die Lichtrefraktionskonst. ist meist $b/4$. Die DC ist für feste Stoffe, auch für einige Reihen fl. Stoffe der Dichte proportional; bei den meisten Fll. macht sich eine Absorption geltend; bei nicht zu komplizierten Fll. ist für jede absorbierende Gruppe (OH, CO, NO_2 usw.) der mol. Absorptionsindex konst.:

$$\frac{m}{d}(\mathrm{DC} - 2{,}6\,d) = \mathrm{konst}; \quad m = \text{Mol-gewicht}, \quad d = \text{Dichte}.$$

Das Außenvol. eines Elements ist um so größer, je größer die Wertigkeit; fünfwertiger N und P haben ein größeres Außenvol. als dreiwertiger N und P. Der Raum eines Atoms ist keine Konst., sondern ändert sich von Stoff zu Stoff und ist um so kleiner, je größer

die Affinität des betreffenden Atoms zu den Atomen ist, mit welchen es in unmittelbarer Verb. steht; die Kontraktion der Atome ist ein unmittelbares Maß der Affinität, und chemische Energie ist = Kontraktion × Affinitätsdruck, dessen relative Größe der Kontraktion proportional gesetzt werden kann, wenn es sich um Verbb. eines Atoms mit versch. anderen handelt. Die Kontraktion ist nach Richards ein annäherndes Maß der Bildungswärme, so weit diese mit der chem. Energie parallel geht. Die elektrische Energie eines galv. Elementes geht aus der mechanischen Arbeit hervor, welche der Vol-änderung der Atome entspricht. In Hinsicht auf das Faradaysche Gesetz sei hervorzuheben, daß gleiche Äquu. versch. Ionen bei der Auflsg. in Wasser gleiche Kontraktion hervorrufen.

C. Benedicks[1] plädiert in einer Arbeit Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System dafür, die gesamten seltenen Erden in die dritte und vierte Gruppe, Reihe 7 zwischen Ba und Ta einzureihen. Um die Atomvol-kurve zu vervollständigen, stellt er die Mol-vol. versch. Salze der seltenen Erden zusammen und schließt daraus auf die Atomvol. der Elemente. Danach sinkt die Atomvol-kurve (vgl. Fig. 13 S. 67) von Ce ab geradlinig bis Os, welches ungefähr das Atomvol. 10 hat. Auf diesem heruntergehenden Zweig liegen die Atomvol. Ce, Pr, Sm, Gd, Er, Yb, Ta, W. Vf. schließt daraus, daß die seltenen Erden La.......Yb in eine Gruppe zusammengefaßt in der dritten und vierten Vertikalreihe untergebracht werden müssen, und daß derselben direkt Ta folgen müsse. Die Aufstellung einer leeren achten und teilweise leeren neunten Horizontalreihe, wie in dem ursprünglichen Schema, habe keine Berechtigung. Als Nachschrift teilt Vf. mit, daß nach Mitteilungen von Muthmann über das spez. Gewicht der Metalle sich die Atomvol. berechnen: La 22,4, Ce 19,9, Pr 21,7. Die Abnahme ist also keine stetige; die Werte sind aber von den erwarteten wenig versch.

W. Borchers schlägt in einer Monographie[2] „über die Beziehung zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht" vor, in der berühmten Lothar Meyerschen Atomgewichtskurve das Atomvol. durch das Äqu-vol. zu ersetzen, d. h. durch das Vol., das diejenige Menge in g eines Stoffes einnimmt, die in Ionenform mit 96540 Coulombs verbunden ist. Für die Valenz setzt Vf. durchweg die Gruppenzahl, z. B. für Au = 1, O = 6, Cl = 7 usw. Dadurch wird die einfach periodische Atomvol-kurve durch die ebenfalls periodische Valenz-

1) Z. anorg. Chem. **39**. 41 bis 48. 2) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

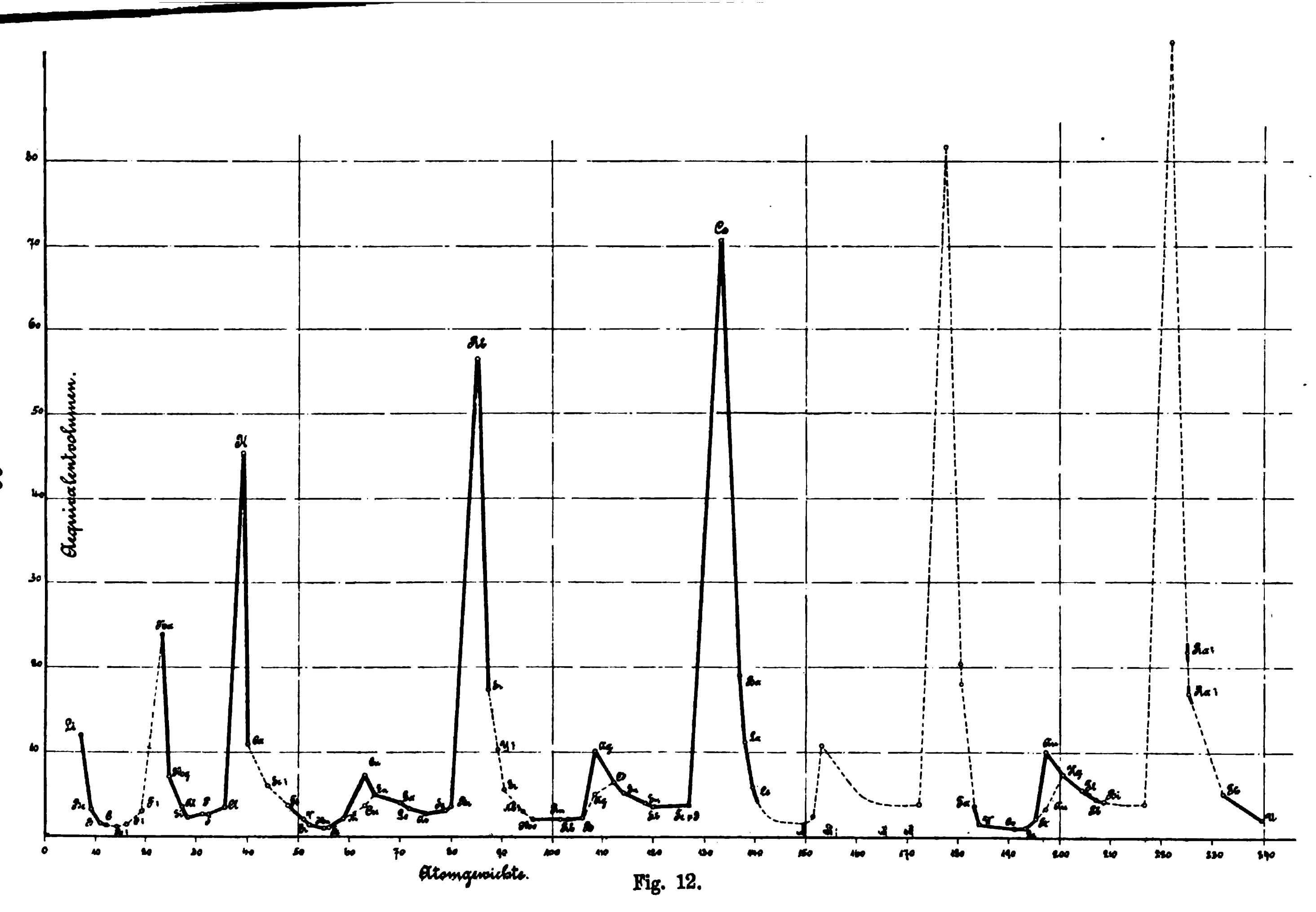

Aequivalentvolumen.
10
20
30
40
50
60
70
80
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
Atomgewichte.

Fig. 12.

kurve oder richtiger, durch eine zwischen 1 und 8 schwankende Zickzacklinie überlagert, so daß in den Senkungen der Atomvol-kurve neue

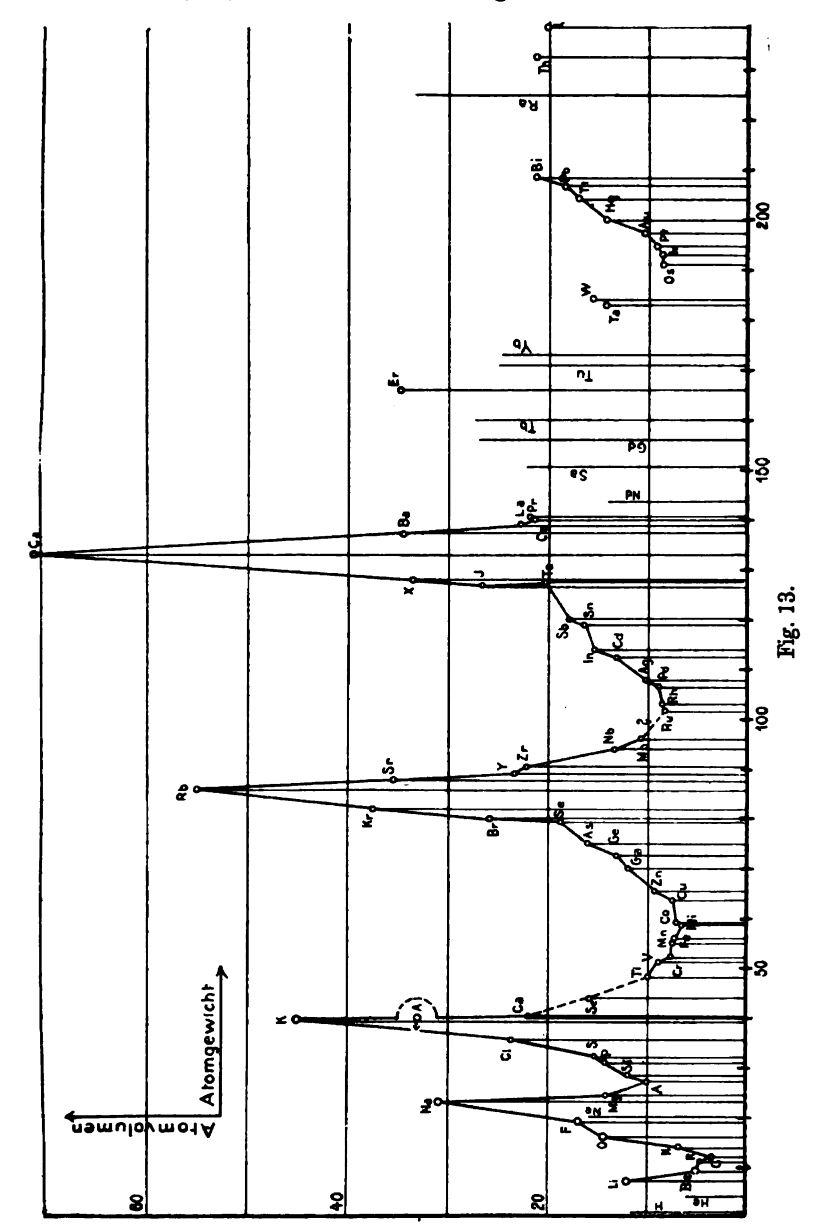


Fig. 13.

Maxima eintreten, auf denen die Metalle der Nebenserie von der Alkaligruppe, Cu, Ag und Au, stehen. Andererseits verschwinden scheinbar, d. h. verwischen sich durch die Division mit der Valenz-

zahl natürlich einige Unregelmäßigkeiten der Atomvol-kurve, z. B. die regelmäßige Unregelmäßigkeit der Reihe O, S, Se und Te (vgl. S. 69). Die einzelnen Teile der Perioden werden sich dadurch ähnlicher und Vf. benutzt die Ähnlichkeit, auf weitere bisher nicht bekannte Elemente zu schließen. Wir geben in der Fig. 12, Seite 66 die Kurve wieder. Vf. findet durch Extrapolation dieser und einer Kurve, die die den Alkalimetallen zugehörigen Punkte verbindet, daß noch zwei weitere Alkalimetalle mit den Atomgewichten 178 und 221 und den Äqu-voll. 82 und 93,5 existieren. Vielleicht ist aber die Zulässigkeit dieser Extrapolation deswegen zweifelhaft, weil mit gleichzeitigem Zunehmen von Atomvol. und Atomgewicht die Beständigkeit der Elemente zu verschwinden scheint, wie wir denn auch Elemente mit Atomgewichten über 240 überhaupt nicht kennen. Das Ra, welches ein hohes Atomgewicht mit einem hohen Atomvol. verbindet, ist ebenfalls schon unbeständig. Nicht leicht erklärlich ist ferner, wohin die Edelgase zu stellen sind, die in der bekannten Atomvol-kurve (Fig. 13) sich gut einreihen. Beide Kurven scheinen sich für einige andere unbekannte Elemente zur Voraussage ihrer Eigenschaften besser zu eignen, wenn man dafür gleichzeitig diejenigen Kurven benutzt, wie Vf. es tut, die die zu derselben Reihe gehörigen Elemente verbinden. Außer den genannten Alkalimetallen sieht Vf. die in folgender Tabelle aufgeführten Elemente voraus.

	Atomgewicht	Volumgewicht	Atomvolumen	Wertigkeit
Alkalimetalle: Hauptgruppe . .	178	2,17	82	1
„ „ . .	221	2,37	93,5	1
„ Nebengruppe . .	153	14,17	10,8	1(3)
Erdalkalimetalle: Hauptgruppe .	180	4,4	41	2
Erdmetalle: Hauptgruppe . . .	181	6,0	33	3
„ „ . . .	228	6,9	33	3
„ Nebengruppe . .	160	9,9	16,2	3
Kohlenstoff-Thorium-Gruppe .	182	7,5	24	4
Kohlenstoff-Blei-Gruppe . . .	162	9	17	4
Stickstoff-Tantal-Gruppe . . .	140—145	8,5	16,5	5
Stickstoff-Wismuth-Gruppe . .	165—170	8,7	19	5—3
Sauerstoff-Uran-Gruppe . . .	143—146	14,0	10,2	6
Sauerstoff-Tellur-Gruppe . .	170—172	8	21,6	6
„ „ „ . . .	215—218	9,5	22,8	6
Halogene	172	6,47	26,6	7—1
„	217	7,75	28	—
Triaden	146—152	—	—	—

Auf S. 67, Fig. 13 hat Ref. zum Vergleich eine Atomgewichts-Atomvol-kurve gezeichnet, wie sie sich nach den bis jetzt bekannt gewordenen Zahlenwerten darstellt; die Elemente, deren Atomvol. bekannt sind, sind durch kleine Kreise am Ende ihrer Ordinate (Atomvol.) gekennzeichnet; wo die Kreise fehlen, sollen die Linien der daneben geschriebenen Elemente nur die Stellung in der Atomgewichtsreihe anzeigen. Interessant ist, daß Krypton und Xenon sich sehr gut in die Kurve einreihen, nicht so Argon, dessen Atomgewicht danach nicht richtig bestimmt zu sein scheint. Bei Te ist eine solche Folgerung nicht zu ziehen, denn dessen unregelmäßige Lage ist insofern regelmäßig, als bei allen Metalloiden derselben Gruppe die Verschiebung hervortritt; der Punkt von O scheint nach links verschoben, der von S liegt richtig, der von Se ist etwas, der von Te sehr nach rechts verschoben (natürlich soll das keinen Beweis für die Richtigkeit des Atomgewichts des Tellurs bilden, denn Te könnte auch einen unbekannten Begleiter haben). Man sieht, daß die Vol. Cl, Br und J nicht auf einer Graden liegen, wie es nach der Darstweise Borchers scheint und woraus Borchers das Atomvol. des F zu 21 extrapoliert, während es zu 17 bestimmt ist. Daß die Extrapolation durch Division der Atomvoll. durch 7 nicht genauer werden kann, ist mathematisch selbstverständlich.

Richards hat schon früher vermutet[1], daß die Kompressibilität der Atome von großer chem. Bedeutung ist, da das Vol. eines festen oder fl. Körpers teilweise durch den Binnendruck bestimmt sein muß, der mit der chem. Affinität und Kohäsion in Beziehung steht. In einer neuen Arbeit über eine Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen, mit Anwendung auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas geben Theodor W. Richards und Wilfred Newsom Stull[2] eine Methode an, die die vielen praktischen Schwierigkeiten aller früherer Methoden, die erörtert werden, vermeidet. Das Wesentliche der Methode liegt darin, daß jede Substanz mit Hg als Aichfl. verglichen wird, indem man mit Hilfe kleiner eingefüllter Hg-Mengen, welche gewogen werden, die Drucke feststellt, die zu einer Kompression bis zu einem (elektrisch bestimmten) Punkte nötig sind. Die Bestimmungen dehnten sich über ein Gebiet von 500 bis 600 Atm. aus; für eine zweckmäßige Einheit des Druckes, d. h. als Druck einer Mekadyne auf 1 qcm, schlagen Vff. den Namen „Megabar" vor (= 0,987 Atm.). Folgende Zahlen sind

1) Proc. Am. Acad. **37**. 1, 38, 293. Z. physik. Chem. **40**. 169, 597; **42**. 129 (1902).
2) Z. physik. Chem. **49**. 1 bis 14.

die Zusammendrückbarkeiten zwischen 100 und 200 Atm.: J = 0,000013, Br = 0,0000574, Cl = 0,00011, CCl_4 = 0,0000883, P = 0,0000208. Mit wachsendem Druck nimmt die Zusammendrückbarkeit ab, doch konnte die Funktion zwischen Abnahme und Druck nicht gefunden werden.

Anschließend an diese Arbeit bespricht Theodor W. Richards[1] die Bedeutung der Veränderung des Atomvolumens und die Wirkung von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken. Zwischen den Hypothesen, ob die unzusammendrückbaren Atome einen zusammenpreßbaren Zwischenraum zwischen sich haben, oder ob die Atome selbst zusammendrückbar sind und sich in festen Körpern und Fll. mit ihren Nachbarn berühren, entscheidet sich Vf. zugunsten der letzteren und erörtert die Gründe dafür. Diese durch Kompressibilität hervorgerufene Elastizität der Atome ermöglicht die Wärmevibrationen. Wenn der die chem. Verbb. hervorrufende Affinitätsdruck das Atomvol. vermindert, so muß bei einer Rk., gleiche Affinität vorausgesetzt, eine um so größere Vol-änderung eintreten, je kompressibler die reagierenden Atome sind. Die Vol-änderung muß also nach den Ergebnissen der vorigen Arbeit in der Reihenfolge Cl, Br, J und K, Na, Li abnehmen, was Vf. bestätigt. Der Quotient „Vol-änderung durch Affinitätsarbeit“ muß um so kleiner sein, je weniger kompressibel die Atome sind. Auch hier findet Vf. die Reihenfolge J, Br, Cl und Li, Na, K, indem er statt der Affinitätsarbeit die annähernd gleiche Wärmetönung setzt. Durch eine Untersuchung der Zahlen für AgCl, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CCl_4 zeigte sich, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die flüchtigere Substanz das größere Mol-vol. hat. In dem Falle, wo die Reihenfolge zwischen Kompressibilität und Affinität nicht dieselbe ist, nimmt Vf. an, daß neben der Affinität auch noch die Kohäsion einen Druck ausübt und daß eine gegebene Änderung der chem. Energie eine kleinere Vol-änderung verursacht als eine gleiche Änderung in der Kohäsionsenergie. Zugrunde liegt die Annahme, daß sowohl chem. Affinität wie auch Kohäsionsanziehung eine zusammenpressende Wirkung auf feste und fl. Substanzen ausüben und daß der chem. gebundene Teil jeden Atoms mehr zusammengepreßt ist als derjenige, der nur den Kohäsionsdruck auszuhalten hat. Die große Zusammenziehung bei der Bildung des AgCl ist mehr dem physik-intermol. Druck als dem interatomistischen zuzuschreiben. Ähnlich erklärt sich die scheinbare Ausnahme von

1) Z. physik. Chem. **49**. 15 bis 40.

des Vf. Regel, die die Haloide des Cd und Zn bilden. Polymerisation und Kristallisation können Unregelmäßigkeiten verursachen, und die Gesetzmäßigkeit verdecken, was Vf. am Wasser und am Sn erläutert, so z. B. ist O_2 weniger kompressibel als H_2. Bei der Polymerisation wird die Kohäsionsanziehung zwischen beiden teilweise zum Verschwinden gebracht, beim Festwerden ganz, wodurch sich die bei beiden Vorgängen auftretenden Vol-vermehrungen erklären lassen. Die graue Modifikation des Sn hat eine geringere Kohäsion als die weiße, wodurch die Ausdehnung bei der Umwandlung erklärt wird. Auch bei org. Isomeren ist die höher siedende Substanz stets die weniger kompressible und dichtere, doch muß man für den Vergleich geeignete Tempp. wählen, damit die versch. Kohäsionskompression die Regelmäßigkeit nicht verdeckt.

Max Reinganum[1] zeigt in einer Arbeit: Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Bestandteile, daß ersteres bei ähnlich konstituierten Salzen, besonders bei den Halogenverbb. der Alkalien und Erdalkalien, häufig additiv aus letzteren zu erhalten ist. Das einzusetzende Atomvol. muß korrigiert werden in Anbetracht der bei der Vereinigung auftretenden Vol-verminderung. Vf. findet eine Formel

$$M = k_1 A^2_{Me} + k_2 A^2_{Hal},$$

worin M das Mol-vol. und A das Atomvol. der im Index stehenden Substanz im festen Zustande ist. Die Konstante k_1 ist für Alkalien und Erdalkalien 0,01, für k_2 gibt der Wert 0,052 die günstigsten Resultate.

J. J. Thomson[2] entwickelt in einer Arbeit über die Struktur des Atoms, eine Untersuchung der Stabilität und der Schwingungsperioden einer Anzahl von Korpuskeln, die in gleichem Abstande auf dem Umfang eines Kreises angeordnet sind, mit Anwendung der Resultate auf die Theorie der Atomstruktur, eine Theorie über den Aufbau der Atome aus Elektronen. Er faßt das Atom als eine verhältnismäßig große Kugel auf, die von einer gleichmäßig räumlich verteilten positiv elektrischen Ladung erfüllt ist, und in der die kleinen negativen Elektronen regelmäßig und frei beweglich angeordnet sind. Vf. entw. genauer seine Ansicht über die Anordnung der Elektronen in den Atomen und erhält daraus Sätze über die Stabilität

---

1) Vers. der Naturforscher und Ärzte, Breslau 1904, Phys. Ges. 2. 294 bis 295; Physik. Z. 5. 687 bis 688.

2) Phil. Mag. (6) 7. 237 bis 265.

dieser Elektronenkombinationen. Ferner erörtert er, in welcher Weise die Anordnung der Elektronen mit den Eigenschaften der Elemente zusammenhängen könnten. Die dabei erhaltenen Stabilitätsbedingungen führen zu einer Zusammenstellung der Elemente, die mit dem periodischen System übereinstimmt. In den elektronegativen Elementen sind die Elektronen sehr beständig, in den positiven dagegen unbeständig, treffen beide zusammen, so gehen von letzteren Elektronen zu den ersteren über, wodurch eine Elektrizitätsscheidung erfolgt, die die Rk. verursacht. Daher sind auch die positiven Elemente stets geneigt, durch Abgabe negativer Elektronen positive Ionen zu bilden, und die negativen Elemente zur Bildung negativer Ionen durch Aufnahme der Elektronen. Zwischen beiden stehen einerseits die Atome mit der stabilsten Elementengruppierung, die Edelgase, andererseits die übrigen bekannten Elemente, die von den positivsten zu den negativsten eine ununterbrochene Reihe mit wachsender Beständigkeit der negativen Elektronen in ihnen bilden. Auch die Tatsache, daß die Eigenschaften der Elemente periodisch vom Atomgewicht abhängen, weiß Vf. mit seiner Theorie deutlich zu machen.

Daß auch die spezifische Wärme der Metalle von dem Atomgewicht abhängt, zeigt W. A. Tilden.[1] Er hat das Neumannsche Gesetz von der Additivität der spez. Wärmen in Verbb. bestätigt. Er hat ferner die spez. Wärme von Ni und Te von — 170 bis + 500° bestimmt und daraus die Atomwärme berechnet. Folgende Tabelle zeigt, daß die Summe der Atomwärmen von Ni und Te bei sämtlichen Tempp. innerhalb der Beobachtungsfehler gleich ist der Mol-wärme von Nickeltellurid NiTe.

Absolute Temperatur in Grad	Summe der Atomwärmen von Ni und Te	Molekularwärme von NiTe
100	9,20	8,38
200	11,08	11,35
300	12,22	12,41
400	13,00	12,92
500	13,49	13,15
600	13,85	13,28
700	14,11	13,35

Wie wir im vorigen Jahrbuch[2] berichteten, haben Runge und Precht aus dem Spektrum des Ra auf sein Atomgewicht geschlossen,

1) Chem. N. **89**. 165.
2) Jahrb. **10**. 526, 531.

indem sie die von Kayser und Runge aufgestellte Formel $\frac{d}{A^2} = \text{const.}$ als für die Serien der Erdalkalimetalle gültig annahmen, und haben aus der Konst. und der Schwingungsdifferenz d der Linienpaare das Atomgewicht A des Ra zu 258 berechnet. In einer ausführlicheren Veröffentlichung über die magnetische Zerlegung der Ra-Linien[1] geben C. Runge und J. Precht genauere Zahlenwerte nebst Abbildung der magnetischen Zerlegung der Ra-Linie 5814.

Nun ist aber, wie G. Rudorf in einer Arbeit Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Ra[2] auseinandergesetzt, die Richtigkeit der Formel nicht sicher gestellt. Er berechnet für die versch. Gruppen der Elemente die Zahlen und findet, daß man statt obiger Formel die Formel $\frac{d}{A^n} = \text{const.}$ setzen muß. Ist diese Formel absolut zutreffend, so muß eine Kurve mit $\log d$ als Ordinate und $\log A$ als Abzisse eine durchaus gerade Linie werden, was aber nicht immer zutrifft. Deshalb ist auch die Extrapolation auf das Atomgewicht des Ra nicht zulässig, zumal da es nicht wahrscheinlich ist, daß Frau Curie bei der Atomgewichtsbestimmung einen so großen Fehler gemacht hat; denn um das Atomgewicht 258 herauszubekommen, müßte in ihrem Präparat 20 % $BaCl_2$ gewesen sein. Mit dem Zerfall von U in Ra und He würde ebenfalls die Curiesche Zahl 226,5 für Ra in guter Übereinstimmung stehen, d. h. es würden aus einem Atom U gleichzeitig ein Atom Ra und drei Atome He gebildet werden. Schließlich würde das Ra mit dem Atomgewicht 258 nicht mehr in die Reihe Ca Sr Ba, sondern in die Reihe Zn Cd Hg fallen, was ebenfalls gegen diese Zahl spricht. Vf. zeichnet Kurven, welche $\frac{d}{A^2}$ als Funktion von A darstellen, für die verschiedenen Gruppen des Systems, und kommt zu zwar glatten, aber doch sehr komplizierten Kurven, die alle durch den Nullpunkt laufen. Ob dieselben eine physik. Bedeutung haben, läßt Vf. dahingestellt sein. Sie können aber doch dazu dienen, die Werte von d für andere Elemente zu interpolieren.

Max Reinganum[3] beschäftigt sich ebenfalls mit der obigen Formel von Kayser und Runge. Sie sagt aus, daß die Konst. $\frac{d}{A^2}$ um so kleiner, d. h. die Seriengrenze um so mehr in einer Gruppe chem. verwandter Elemente nach Rot verschoben ist, je größer das Atomgewicht A ist. Das trifft qualitativ zu in den Reihen Li Na

1) Preuß. Akad. der Wiss. **10**. 417 bis 425.
2) Z. physik. Chem. **50**. 100.
3) Physik. Z. **5**. 302 bis 303.

K Rb Cs, Cu Ag, Zn Cd Hg, Mg Ca Sr, Al Jn Tl. Wenn man statt des Atomgewichts das Atomvolumen einführt, so geben die gesamten Gruppen eine geradlinige Beziehung zwischen log d und log V, wo V das Atomvol. ist, und in den beiden Gruppen Cu Ag Li Na K Rb Cs, Zn Cd Hg Mg Ca Sr fällt $\frac{d}{A^2}$ mit wachsendem Atomvol. Wenn man nun aber die Atomvoll. der zweiten Gruppe durch vier und der dritten Gruppe durch sechs teilt, so bilden sämtliche Elemente eine Reihe, in der das Serienende um so mehr nach Rot verschoben ist, je größer das Atomvol. ist.

Geoffrey Martin stellt in einer Arbeit Methode einer graphischen Darstellung der Eigenschaften der Elemente[1] die Affinitäten zwischen den Elementen graphisch dar. Er zeichnet in ein Koordinatensystem mit Gruppennummer als Ordinate und Reihennummer als Abszisse (das also das bekannte periodische System darstellt) die Elemente als Punkte ein und errichtet auf allen Punkten der Ebene des Systems Senkrechte. Wenn er z. B. die Affinitätsfläche des Sauerstoffs darstellen will, so gibt er sämtlichen Senkrechten eine Länge, die die Anziehungskraft des betr. Elementes zum Sauerstoff darstellt. Die Enden aller dieser Senkrechten verbindet er zu einer Raumkurve, und diese Kurve charakterisiert dann die Affinität des Sauerstoffs. Nun kann ja das Element theoretisch acht versch. Valenzen annehmen, wodurch für jedes Element 64 Raumkurven entstehen würden, und Vf. wählt deshalb diejenige Valenz für jedes Element, in der die Verbb. am stabilsten sind. Der Vergleich dieser Affinitätsflächen gibt das gegenseitige Verhalten der Elemente gegeneinander sehr charakteristisch wieder. So sind die Affinitätsflächen ähnlicher Elemente, z. B. der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle usw., unter sich einander ähnlich, und die Flächen von Li, Na, K sind das Spiegelbild der auf der anderen Seite stehenden Elemente F, Cl und Br. Die Inaktivität des N ist nur scheinbar, d. h. nur für wenige Elemente gültig, die uns allerdings meist als die wichtigsten erscheinen, dagegen besitzt N zu den Elementen P, Si, Ti usw. eine fast so starke Affinität, wie Na zu Cl. O, welches gegen die metallischen Elemente sehr affin ist, ist gegenüber F, Cl, Br, J usw. träge. Die Fläche des H ist denen der Alkalimetalle ähnlich, also H gehört zu ihnen. Mit wachsendem Atomgewicht ändern sich die Flächen nach und nach, werden schließlich das Spiegelbild, um dann durch die achte Gruppe hindurch, in der die

1) Chem. N. **90**. 175 bis 177.

Edelgase und die Triaden stehen, plötzlich zu der alten Form wieder überzuspringen.

In einer anderen Arbeit über die Änderung der Eigenschaft der Elemente unter außergewöhnlichen Bedingungen macht Geoffrey Martin[1] die zutreffende Bemerkung, daß die uns bekannten Eigenschaften der Elemente insofern nur zufälliger Natur sind, als sie sich mit den Bedingungen des Drucks und der Temp. sehr ändern. Bei hohen Tempp. sind z. B. die uns als sehr aktiv geltenden Elemente O_2 und H_2 durchaus träge, während z. B. C und Si stark aktiv werden. O und S verhalten sich bei gewöhnlicher Temp. sehr versch., werden aber ähnlich, wenn man O bei gewöhnlicher Temp. mit S bei ca. 1000° vergleicht. F ist bei Zimmertemp. in demselben Zustand wie Cl bei 180° und Br bei noch höheren Tempp. Deshalb kann auch das periodische Gesetz nur dann die Eigenschaften der Elemente getreu darstellen, wenn man die versch. Elemente nicht bei gleicher Temp., sondern unter korrespondierenden Zuständen betrachtet. Diese Erweiterung der heutigen Chemie ist ein wichtiges Problem, aber bisher aus Mangel an Versuchsdaten noch nicht durchführbar.

Die Ähnlichkeit zwischen Fluor und Sauerstoff behandelt Martin[2] in einer anderen Arbeit ausführlicher. Fluor ähnelt in seinem chem. Verhalten sehr viel mehr dem O, als Cl und O sich ähneln (was übrigens aus der Stellung im periodischen System vorauszusehen ist). Erstens sind die Wärmetönungen von F- und O-Verbb. nahe gleich und ganz anders als die der Cl-Verbb. Zweitens sind von F und O Verbb. existenzfähig, in denen das andere Radikal hohe Wertigkeit hat, es gibt z. B. Mn_2O_3 und MnF_3, nicht dagegen $MnCl_3$. SO_3 ist bei gewöhnlicher Temp. stabil, ebenso SF_6, während SCl_6 dort nicht existiert. P_2O_5 ist bei gewöhnlicher Temp. das stabilste Phosphoroxyd, so wie PF_5 das stabilste Phosphorfluorid ist, wohingegen PCl_5 leichter zersetzt wird als PCl_3. Vf. gibt noch weitere Beispiele an. Ferner: wenn die Oxyde weniger stabil sind als die Chloride, so sind die Fluoride ebenfalls weniger stabil als die Chloride. Hierfür werden die Oxychloride und Fluoride von Na, K und Ag, Cu, Hg als Beispiele angeführt. Sind die Oxyde stabiler als die Chloride, so sind es auch die Fluoride. Beispiele hierfür sind die Verbb. SO_3, SCl_6, SF_6 und die analogen Verbb. von B, Al, Mn. Ferner: sind die Fluoride leichter flüchtig als die Chloride, so sind es auch die Oxyde, sind dagegen die Chloride leichter flüchtig als

1) Chem. N. **90**. 189 bis 192. 2) Ib. **89**. 49 bis 52.

die Fluoride, so sind sie auch leichter flüchtig als die Oxyde. So sind nichtmetallische Fluoride flüchtiger als nichtmetallische Chloride, nichtmetallische Oxyde flüchtiger als nichtmetallische Chloride, metallische Fluoride weniger flüchtig als metallische Chloride, metallische Oxyde ebenfalls weniger flüchtig als die entsprechenden metallischen Chloride. Vf. leitet hieraus den Satz ab: „Die Intensität der inneren Atomkräfte, mit welcher die Atome zusammengehalten werden im Molekül, ist dasjenige, was die Intensität der äußeren Anziehungskräfte zwischen Molekül und Molekül bestimmt und damit auch die Flüchtigkeit der Verb."

Den letzten Satz bespricht Martin[1] eingehender in einer weiteren Arbeit über die Beziehung zwischen der Flüchtigkeit von Verbindungen und den chemischen Kräften innerhalb des Moleküls. Er belegt folgende drei Regeln mit vielen Beispielen. 1. Chem. unstabile Verbb. werden charakterisiert durch ihre Flüchtigkeit und leichte Schmelzbarkeit; chem. stabile Verbb. durch ihre Schwerschmelzbarkeit und Unflüchtigkeit. 2. Verbb. mit hochgradiger Valenz sind gewöhnlich flüchtig und leicht schmelzbar, die anderen Verbb. unflüchtig und unschmelzbar. So z. B. sind die hochoxydierten Metalle Cr, Mo, W, U, Os und Ru viel flüchtiger als ihre niederen Oxyde; $SbCl_5$ ist flüchtiger als $SbCl_3$, UCl_5 flüchtiger als UCl_4 und dieses flüchtiger als die niederen Chloride, $FeCl_3$ flüchtiger als $FeCl_2$, usw. 3. Verbb., welche in ähnlicher Weise mit versch. Reagenzien reagieren, sind in bezug auf ihre Flüchtigkeit vergleichbar; so sind die unter sich ähnlichen Halogenwasserstoffsäuren alle ziemlich flüchtig, ebenso die Chloride der in der mittleren Reihe des periodischen Systems stehenden Elemente. Mit der Rk. hängt bekanntlich die Bildungswärme zusammen, und so kommt es, daß chem. ähnliche Stoffe auch sehr annähernd dieselbe Bildungswärme haben und sich auch in bezug auf die Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit ihrer Verbb. sehr ähneln. Als Beispiel dient vor allem Kobalt-Nickel, deren Salze fast genau dieselben Bildungswärmen haben und die sich auch in bezug auf ihre Flüchtigkeit sehr ähneln. Die Größe des Mol-gewichts hat zwar Einfluß auf die Flüchtigkeit, aber derselbe tritt nur zutage, wenn man im übrigen ähnliche Elemente vergleicht. Tut man das nicht, so überwiegt der Einfluß der intramol. Anziehung. So z. B. ist OsO_4 erheblich flüchtiger als Na, obgleich es elfmal schwerer ist. Ferner, wenn man H durch Cl oder F ersetzt, so werden die Verbb. leichter flüchtig, wiewohl sie er-

1) Chem. N. 89. 241 bis 242.

heblich schwerer werden. Auch hierfür werden eine Reihe weiterer Beispiele angeführt.

Einen Übergang zu dem folgenden Kapitel über Valenz möge eine weitere Veröffentlichung von Martin[1] bilden, Beziehung zwischen negativer Elektrizität und Valenz der Atome. Vf. behandelt die Auffassung, daß die Elemente, welche versch-wertig auftreten können, wie S, N usw., stets die höhere Wertigkeit aufweisen, wenn sie mit einem negativen Element vereinigt sind (vgl. die Theorie der Kontravalenzen von Abegg, Jahrb. **9**. 85 u. S. 77 bis 80). Als Beispiel dient die Absch. des S. Wenn man eine Verb. mit zweiwertigem Schwefel, z. B. H_2S und die Sulfide, elektrolysiert, so fällt S an der Anode aus, und dieser S ist in CS_2 lsl. Ist dagegen S mit einem neg. Metall vereinigt, z. B. SO_2 und SO_3, so scheidet sich der S an der Kathode aus und ist in CS_2 unlsl. Berthelot schloß daraus, daß der unlsl. S sich im Schwefelchlorid, der lsl. im Metallsulfid vorfinde. Cloëz zeigte, daß S, wenn er gefällt wird, lsl. oder unlsl. ist, je nachdem, ob die Fällung aus einer alkalischen oder sauren Lsg. geschieht. Metalle verhalten sich ähnlich, so ist Cr als Kathode zweiwertig, während es als Anode sechswertig ist. Vf. schließt daraus, daß ein metallisches oder metalloides Element eine hohe Valenz zeigt, wenn es Anode, und eine niedrige, wenn es Kathode ist. Deshalb hänge die Valenz mit der neg. Elektrizität eng zusammen.

Valenz. — Infolge der im vorletzten Jahrbuch besprochenen Arbeit von R. Abegg[2] hat sich im Berichtsjahre eine lebhafte Diskussion über die Valenz erhoben. Zunächst hat R. Abegg in einer Arbeit Die Valenz und das periodische System, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen[3] seine Theorie etwas ausführlicher veröffentlicht, und durch mehrere neue Beispiele erläutert, besonders ausführlich die Theorie der Mol-verbb. Die Theorie von Abegg läßt einen Unterschied zwischen eigentlichen Verbb. und den sog. Mol-verbb. nicht zu, was die Valenzbetätigung anlangt; in den eigentlichen Verbb. ist stets nur ein Teil der im Maximum möglichen Valenzen abgesättigt, und der andere Bruchteil kann zur Bindung weiterer Moleküle dienen. Daraus ergibt sich eine polare Natur auch für die Mol-verbb. Als Kriterium für die polare Funktion eines Atoms, Radikals oder Moleküls in Verbb. lassen sich folgende

1) Chem. N. **89**. 25 bis 26.
2) Jahrb. **9**. 85.
3) Z. anorg. Chem. **39**. 330 bis 380.

Erscheinungen benutzen: 1. die Ionenbildung; wenn ein Stoff in Anionen und Kationen zerfällt, so kann man direkt aus der Tatsache, daß bei der elektrolytischen Leitung das eine zur Anode, das andere zur Kathode geführt wird, ohne weiteres erkennen, welcher Bestandteil seine pos. und welcher seine neg. Valenz in der Verb. betätigt hat; 2. die Hydrolyse; es könnte z. B. zweifelhaft erscheinen, welches der beiden Atome im JCl die Rolle des pos. Elements spielt; bei der Hydrolyse entstehen aber HCl und Jodoxysäuren, also das OH′ des Wassers geht an das J, das H˙ an das Cl und ersteres ist somit die pos. Komponente des „Jodchlorids“ (man darf es deshalb auch nicht „Chlorjodid“ nennen); ferner zerfällt Phosphorstickstoff mit Wasser in Phosphorsäure und Ammoniak, P zeigt sich also durch die OH′-Bindung als der pos., N durch die H˙-Bindung als der neg. Bestandteil; 3. die Stellung im periodischen System; da in jeder Gruppe die pos. Elektroaffinität mit dem Atomgewicht steigt, muß P positiver als N sein, und J positiver als Cl; 4. kann die Formel der Verb. als Kriterium dienen, denn nach der Auffassung des Vf. können die Stoffe der letzten Gruppe nur eine, in der vorletzten nur zwei, in der drittletzten nur drei neg. Valenzen besitzen; P kann also nur dann mit fünf Valenzen sich betätigen, wie es in der Verb. P_3N_5 der Fall ist, wenn es die pos. Rolle spielt. Besonders wichtig sind für uns die Mol-verbb. und unter diesen die Lösungen. Vf. zeigt, daß man auch diese als durch polare Anziehung entstandene Mol-verb. auffassen kann. Wenn sowohl Lsg-mittel als auch gelöste Substanz latente Valenzen zu entw. vermögen, wodurch sie eine Neigung zur Assoziation erhalten, so wird durch die Anziehung zwischen beiden die Eigenassoziation verringert; ein stark polymerisiertes Lsg-mittel zerstört die Assoziation des Gelösten und addiert die Bestandteile, indem es seine eigene Assoziation aufgibt. Ein Beweis dafür ist u. a., daß der Eintritt von Radikalen, die nach Abeggs Valenzschema noch disponible Valenzen besitzen, in gelösten Stoffen Assoziation hervorruft, in Lsg-mitteln dagegen die Diss-kraft erhöht. Es entstehen dann zwei Gleichgewichte, die gekoppelt sind, einmal zwischen den assoziierten und den einfachen Moll., zweitens zwischen einfachen Moll., Lsg-mitteln und der Verb. beider. Vf. wendet das Massenwirkungsgesetz hierauf an und benutzt es, um z. B. die abnormen Lsl-verhältnisse des Na_2SO_4 zu erläutern; die Hydratation, d. h. die Konst. der zweiten der eben genannten Gleichgewichte, nimmt mit wachsender Temp. ab, dadurch entsteht mehr anhydrisches Salz und zwar oft soviel, daß die Lsg. an diesem übersättigt wird und es ausfallen muß. Vf. meint, daß die Assoziation

des Lsg-mittels direkt mit der Diss-kraft zusammenhängt, die DC jedoch nur deshalb, weil sie mit der Assoziation parallel geht.

Auch die Beziehung zwischen Affinität und Atomgewicht erläutert Vf. hier etwas eingehender. In den Hauptgruppen steigt die positive Elektroaffinität mit steigendem Atomgewicht, in den Neben-

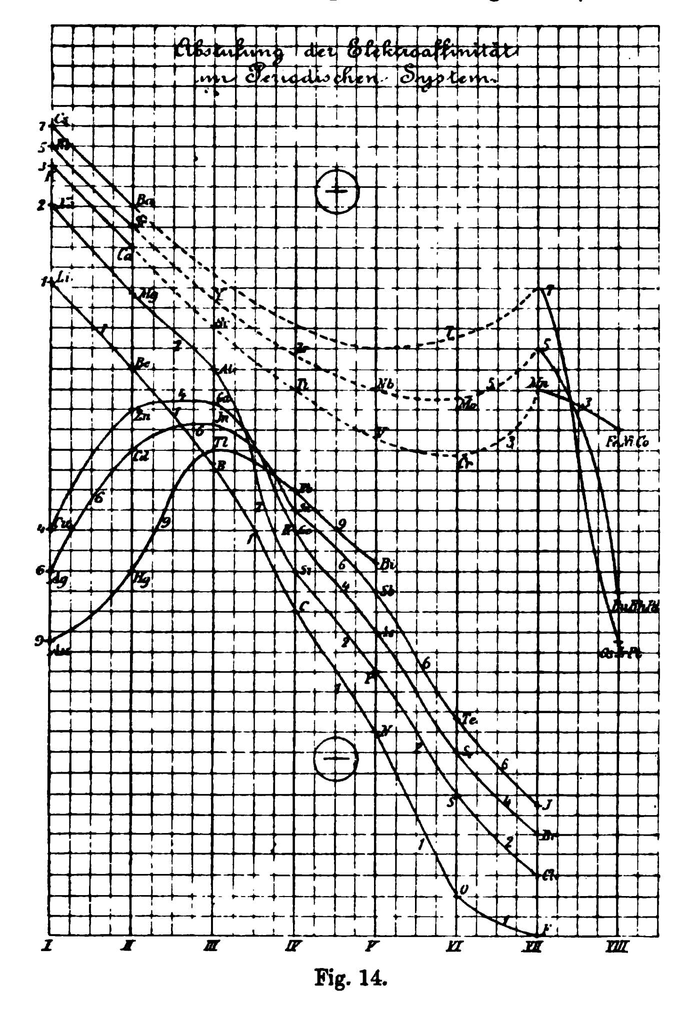


Fig. 14.

gruppen fällt sie. Sie nimmt von der ersten zur zweiten Nebengruppe zu, von der ersten zur zweiten Hauptgruppe dagegen ab. Die Fig. 14 zeigt den Zusammenhang der positiven Elektroaffinität mit der Stellung der Stoffe im periodischen System. Die Kurven gestatten die unbekannte Elektroaffinität von Elementen zu schätzen. Ferner wendet Vf. seine Anschauungen auf die org. Substanzen an

und zeigt, daß z. B. die Stereoisomerie durch polar versch. wirkende Kohlenstoffatome in den Verbb. erklärt werden kann. In der Verb. H_3CCH_3 können die beiden Atome entgegengesetzt polare Funktionen haben, indem das eine seine vier pos., das andere seine vier neg. Valenzen betätigt. Wenn daher ein H durch Halogen ersetzt ist, so findet der Eintritt des zweiten Halogens meist auch an demselben C statt, wodurch die unsymmetrischen Verbb. entstehen. Zum Schluß zeigt Vf., daß seine Theorie sich sowohl der dualistischen sowie auch unitarischen Auffassung der Elektrizität ungezwungen anzupassen vermag.

Eine durchaus andere Auffassung von der Valenz zeigt Jean Billitzer in einer Arbeit Zum Begriff der chemischen Valenz.[1] Er ist der Ansicht, daß die Valenz eines Stoffes nur abhängig ist von den zufälligen Bedingungen der Temp. und des Drucks. So hat C bei gewöhnlicher Temp. nur vier Valenzen, wie sich aus der Formel des CO_2 ergibt, bei hohen Temp. aber nur zwei, denn dort sei nur das CO existenzfähig (beides doch wohl nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht! Rf.). Zwischen 1500 und 4000° könne C ebensogut als zweiwertiges als als vierwertiges Element aufgefaßt werden. Außerdem sei die Existenzfähigkeit von CO und CO_2 noch vom Druck abhängig. Also auch der Druck ändere die Valenz der Elemente. Ähnliches gelte zwischen C und H und es seien CaC_2, C_2H_2, CO, CS usw. bei der Temp. und dem Druck, wo sie stabil sind, als gesättigte Verbb. anzusehen. Demgemäß würde Acetylen bei etwa 4000°, wo ihm die Additionsfähigkeit abgeht, HC·CH zu schreiben sein, bei tieferen Tempp. HC:CH und bei Zimmertemp. HC⋮CH. Nur im Grenzfalle sei die Valenz eines Elementes ganzzahlig, und sie könne daher eine unendliche Zahlenreihe von Null zu einem Maximalwerte durchlaufen. Die chem. Verbb. bilden solche Grenzfälle, während die Valenz bei vielen andern Verbb., z. B. Hydratbildungen, Gemischen usw., nicht ganzzahlig zu sein brauche. Dem Ref. scheint, daß die Anführung der Beispiele nicht ganz einwandfrei ist, denn es handelt sich wohl nicht bei versch. Druck und versch. Temp. um versch. Valenzen, sondern vielmehr um versch. Stärke der vorhandenen Valenzen, d. h. um die versch. Affinität.

Gegen Billitzer wenden sich R. Abegg u. F. W. Hinrichsen in einer Notiz Zum Valenzbegriff.[2] Ein Beweis dafür, daß durch die Temp. nicht die Valenz, sondern nur die Affinität geändert wird,

---

1) Ber. Akad. Wiss. Wien 113 vom Juni 1904; Monatshefte der Chemie 745 bis 773.

2) Z. anorg. Chem. 43. 122 bis 124.

ist der P, denn bei höheren Tempp. ist PCl_5 nicht existenzfähig, sondern spaltet sich in PCl_3 und Cl_2. Es müßte also bei hohen Tempp. nach der Anschauung von Billitzer P dreiwertig sein. Nun existiert aber bei gleichen Bedingungen PF_5 unzersetzt, und beweist, daß sämtliche fünf Valenzen doch noch da sind. Die Tatsache, daß die Affinität der Valenzen von der Temp. abhängig ist, beweist nichts gegen eine konst. Maximalvalenz, die bekanntlich nicht überschritten wird, auch wenn die Temp. noch so tief ist.

Wilhelm Vaubel[1] (Über die Frage der Wertigkeit der Elemente) hält die von Abegg aufgestellte Hypothese, daß alle Elemente acht Valenzen haben, für unbegründet und meint, daß man mit folgenden, weniger komplizierten (?) Anschauungen auskommt. Die Anzahl der Atome, mit denen sich ein anderes Atom direkt vereinigen kann, ist maximal begrenzt, man muß Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden, die versch. Grades sein können; beide kommen aber nicht immer zur Betätigung. Bei den Hauptvalenzen muß man unterscheiden zwischen solchen, die elektrische Ladungen aufnehmen können, und solchen, die es nicht können. Zu letzteren gehören die Valenzen einiger Elemente der 4. Gruppe, C, Si usw. (Ref. hält dies nicht für richtig, denn die Aufnahmefähigkeit der Valenzen für Elektrizität kann nur graduell verschieden sein.) Meist lasse sich die Anzahl der Hauptvalenzen aus dem Faradayschen Gesetz ableiten. Bei den übrigen Elementen dient dem Vf. der H als Grundlage, dem er nur eine Hauptvalenz und keine Nebenvalenz zuschreibt. Vf. gibt eine Übersicht über die Gruppen mit Haupt- und Nebenvalenzen.

August Pfannstiel[2] hält es für einen sprachlichen Mißbrauch, wenn man sagt, daß Eisen in der Oxydulstufe zweiwertig, in der Oxydstufe dreiwertig sei. Über die Wertigkeit des Elements entscheidet die höchste Anzahl einwertiger Atome, die sich zu einer Verb. vereinigen können. Sind weniger Atome gebunden, so seien die Verbb. ungesättigt. „Ebensowenig wie ein 20-Literfaß dadurch zu einem 12-Literfaß werden kann, daß es zufällig nur 12 Liter enthält, ebensowenig kann man von zweiwertigem Eisen sprechen."

Gegen die Bemerkung von Pfannstiel wendet sich zunächst Amberg.[3] Die Lehre der Wertigkeit sei nur ein Orientierungsmittel der Forschung, kein wissenschaftlich sicheres Prinzip, man müsse deshalb sich nicht an eine unabänderliche Wertigkeit binden. Mit der von Pfannstiel gegebenen Definition würde man viele

---

1) Chemikerz. 28. 883. 2) Ib. 28. 297 bis 298. 3) Ib. 28. 399 bis 400.

anorg. Verbb. überhaupt nicht struktur-chem. darstellen können, z. B. $KClO_4$ usw.

Auch N. Wesin[1] wendet sich gegen Pfannstiel. Der bereits früher von Domac vorgeschlagene Weg stehe im Widerspruch mit den analytischen Ergebnissen und sei unwahrscheinlich durch die Isomerieverhältnisse gemacht.

F. Willy Hinrichsen[2] erklärt die Vorschläge von Pfannstiel ebenfalls für teils überflüssig, teils falsch.

In einer Veröffentlichung über die neueren Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen gibt J. von Braun[3] eine sachgemäße kritische Zusammenstellung derjenigen Abänderungen des früheren Valenzschemas, die durch die Forschung der org. Chemie veranlaßt sind, und führt die dazu gehörige Literatur an. Es handelt sich um die Vierwertigkeit des O, die Zwei- und Dreiwertigkeit des C, die Fünf- und Dreiwertigkeit des N in versch. quartären Basen und seine anscheinende Vierwertigkeit in gewissen org. Verbb.

Phasenlehre.

Die Diskussion über die zweckmäßigste Definition des Begriffes der unabhängigen Bestandteile der Phasen eines Systems ist bisher nicht verstummt, und daher ist auch eine Besprechung der versch. Abhandlungen von Wegscheider, Byk van Laar und Nernst[4] noch nicht angebracht.

Einfache Ableitungen der Phasenregel sind von französischen Forschern gegeben worden. C. Raveau[5] beweist sie ohne Zuhilfenahme thermodynamischer Grundsätze. Auf ähnliche Weise kommt A. Ponsot[6] zum Ziele, welcher drei versch. einfache Beweise der Phasenlehre gibt. Infolge der Einfachheit der Beweisführung wird hier auf eine eingehendere Betrachtung der versch. Begriffe verzichtet, und daher werden die unabhängigen Bestandteile, die Ausnahmen von der Theorie usw. gar nicht erwähnt, im Gegensatz zu den Abhandlungen der Forscher anderer Länder, durch welche die Phasenlehre in den letzten Jahren theoretisch etwas vertieft und ausgebaut wurde. Eine sehr interessante Anwendung der phasen-

1) Chemikerz. **28**. 471 bis 472. 2) Ib. **28**. 567 bis 568.

3) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik.

4) Rud. Wegscheider, Z. physik. Chem. **45**. 697, 740; **49**. 229; Alf. Byk, Z. physik. Chem. **47**. 223; **49**. 233; van Laar, Z. physik. Chem. **47**. 228; Nernst, Z. physik. Chem. **49**. 232.

5) C. Raveau, C. r. **138**. 621. 6) A. Ponsot, C. r. **138**. 690.

theoretischen Begriffe hat W. Ostwald in seiner Faraday-Lecture[1] versucht, deren Inhalt dann kurz in einem Vortrage in Bonn[2] wiedergegeben wurde. Ostwald zeigt hier, daß man den Inhalt des Phasengesetzes wiedergeben kann, ohne den Begriff der Bestandteile zu benutzen. Zu diesem Zwecke werden einige Phasen des Systems als „komponierende Phasen" angesehen. Liegt z. B. reines Wasser in seinen versch. Formarten vor, so kann jede Phase aus einer einzigen anderen gebildet werden, die dann als die komponierende zu betrachten ist.

Liegt eine Salzlsg. und Dampf vor, so kann jede dieser Phasen aus zwei anderen des Systems hergestellt werden. Aus Salz und Dampf können wir die Lsg. durch Addition gewinnen, aus Salzlsg. und festem Salz durch Subtraktion den Dampf usw. In diesem System (Zweikomponentensystem) genügt zur Herst. einer bestimmten Phase nicht mehr eine andere, sondern es müssen zwei komponierende genommen werden.

Allgemein lautet das Problem nun, wieviel komponierende Phasen sind erforderlich, um eine willkürlich gewählte Phase herzustellen? Die Anzahl dieser komponierenden Phasen ist, wie sich durch Fortsetzung der angedeuteten Betrachtungen ergibt, gleich der Zahl, welche in der Phasengleichung an Stelle der Zahl der Bestandteile eingeht. Die Phasenregel kann dann auch folgendermaßen ausgesprochen werden: Die Zahl der zur Herst. einer beliebigen Phase erforderlichen „komponierenden" Phasen plus der Zahl der Freiheiten des Systems ist gleich der Zahl der in dem betrachteten System vorhandenen Phasen plus 2.

Von großem Interesse ist die nun folgende Ableitung der stöchiometrischen Gesetze aus der Phasenlehre. Zu diesem Zwecke wird zuerst der Begriff des chem. Individuums definiert. Ein chem. Individuum ist innerhalb gewisser Grenzen hylotrop. Hylotrope Körper sind solche, welche sich ohne Änderungen in eine andere Phase und wieder zurück verwandeln lassen. Bei chem. Individuen ist die Hylotropieeigenschaft innerhalb eines gewissen Gebietes unabhängig von Druck und Temp. Überschreitet man die Grenzen dieses Gebietes, so zerfällt der Stoff (dissoziiert) und die Zerfallsprodukte bilden miteinander Lsgg., die durch Destillation in ein Destillat und einen Rückstand getrennt werden können. Auf diese Weise kann jede Lsg. in versch. hylotrope Anteile zerlegt werden,

1) W. Ostwald, J. Lond. Chem. Soc. **85**. 506.
2) Z. Elch. **10**. 572.

d. h. in chem. Individuen, welche innerhalb eines gewissen Druck- und Temp-gebietes hylotrop sind. Schließlich gelangt man so zu den sogen. chem. Elementen. Als chem. Element bezeichnen wir einen Körper, welcher in dem gesamten uns zugänglichen Gebiete hylotrop ist, der also stets nur solche Phasen liefert, die sich ohne Rest wieder in die Ausgangsphase zurückverwandeln lassen. Zwischen Elementen und chem. Verbb. sind demnach nur graduelle Unterschiede vorhanden.

Das Gesetz der konstanten Proportionen ist weiter nichts als ein anderer Ausdruck dafür, daß wir chem. Individuen solche Stoffe nennen, die ganz bestimmte, unveränderliche spez. Eigenschaften haben. Diese Eigenschaften sind nun Funktionen der Zus., d. h. des Verhältnisses der den Körper zusammensetzenden Stoffe (Elemente), und es muß daher auch die Zus. eine konst. sein.

Auch das Gesetz der Verbindungsgewichte läßt sich auf Grund ähnlicher Betrachtungen ableiten. Liegen drei Stoffe A, B und C vor, welche sich untereinander nur in einem Verhältnisse vereinigen, so bilden sie folgende Verbb.: AB, AC, BC und ABC. „Wenn wir A gleich 1 setzen, müssen wir nach dem Gesetze der konst. Proportion eine bestimmte Menge von B dazu nehmen. Das sei das Verb-gewicht von B. Jetzt nehmen wir diese ganze Menge, die aus 1 A durch Hinzufügung von B entstanden ist, und lassen sie mit dem dritten Stoffe C zu der Verb. ABC zusammentreten. Dann haben wir auch für C ein ganz bestimmtes Verb-gewicht gewonnen, nämlich die Menge, welche sich mit soviel AB verbindet, als die Einheit von A ergeben hatte. Damit ist auch das Verbgewicht von C in bezug auf A festgestellt. Jetzt machen wir die Verb. AC und verbinden sie mit B; dann entsteht ACB. Dieser Stoff ist nach dem Satze von der eindeutigen Beziehung zwischen Bestandteilen und Verbb. identisch mit ABC, und folglich müssen in der binären Verb. AC die Stoffe A und C in demselben Gewichtsverhältnis sein, wie sie in der ternären Verb. ABC sind. D. h. mit anderen Worten, das Verhältnis der Bestandteile in der Verb. AC ist nicht mehr frei, sondern es kann sich A nur mit soviel C verbinden, als nötig ist, um die Verb. ABC zu bilden. Dieses Verhältnis haben wir aber durch die Beziehung zwischen AB und C bereits festgestellt. Eben dasselbe gilt für die Verb. CB. Wir haben sie noch nicht analysiert, aber es kann gar keine andere Verb. zwischen C und B geben, als nach dem Verhältnis, wie diese Elemente in der ternären Verb. vorhanden sind.“

Auf gleiche Weise läßt sich das Gesetz der multiplen Proportionen ableiten.

Es sei zum Schluß erwähnt, daß W. Ostwald die Anregung zu diesen interessanten Betrachtungen aus den Abhandlungen F. Walds erhalten hat, der schon früher darauf hingewiesen hat, daß man bei allen Erörterungen über die Substanz und ihre (stöchiometrischen) Gesetze von dem allgemeinen Begriffe der Phase ausgehen müsse.

Der Einfluß der Oberflächenkräfte auf das Gleichgewicht zweier Phasen ist von F. Kaufler[1] untersucht worden, und zwar betrachtet er speziell die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes und die Veränderung des Verteilungssatzes für den Fall, daß die beiden Phasen durch gekrümmte Flächen getrennt sind. Es ergibt sich theoretisch, daß im konvexen Medium eine Überkonz. herrscht, die approximativ berechenbar ist. Von Interesse ist die Anwendung dieser Überlegungen auf Färbevorgänge, durch welche sich ergibt, daß hier von einem Verteilungsverhältnis im üblichen Sinne nicht gesprochen werden kann. Je kleiner die Zellen des zu färbenden Stoffes sind (Baumwollfaser usw.), desto mehr Farbstoff wird aus der Flotte aufgenommen. Ganz entsprechend herrscht im Innern der lebenden Zellen ebenfalls eine größere Konz. als außerhalb derselben. Möglicherweise lassen sich die abnormen Verhältnisse bei der Absorption usw. ebenfalls auf Gleichgewichtsverschiebungen durch Oberflächenkräfte zurückführen.

Zu der Zawidzkischen Kritik[2] des Regnaultschen Gesetzes bemerkt Duhem[3], daß er dasselbe stets nur als ein Näherungsgesetz betrachtet hat.

Die **Einkomponentensysteme** sind im vergangenen Jahre nur wenig bearbeitet worden. E. Cohen[4] hat die Umwandlung der verschiedenen festen Phasen des Zinns untersucht. Das Verhalten der verschiedenen Modifikationen wird durch folgendes Schema erläutert:

1. Graues Sn $\overset{20^0}{\rightleftarrows}$ tetragonales (weißes) Sn.
2. Tetragonales Sn $\overset{195^0}{\rightleftarrows}$ rhombisches Sn.
3. Rhombisches Sn $\overset{231^0}{\rightleftarrows}$ geschmolzenes Sn.

Zu bemerken ist hierbei, daß ein Unterschied zwischen tetragonalem und „zuvor geschmolzenem" Zinn nicht besteht. Unter normalen Temp-verhältnissen entsteht ausschließlich die tetragonale

1) F. Kaufler, Z. physik. Chem. **43**. 686.
2) Jahrb. **10**. 76.
3) Duhem, Z. physik. Chem. **48**. 241.
4) E. Cohen u. E. Goldschmidt, Chem. Weekblad **1**. 437.

Modifikation, sei es durch Elektrolyse oder durch Erstarren geschmolzenen Zinns.

M. Centnerszwer[1] ist es durch ein sinnreiches Verfahren gelungen, das kritische Volumen von Substanzen zu berechnen. Zu diesem Zwecke wird in einer Reihe Nattererscher Röhren verschiedenen Füllungsgrades die kritische Temp. bestimmt. Man beobachtet, nachdem das Vol. jeder Röhre und die Menge der eingefüllten Fl. gemessen ist, die Art des Verschwindens der Trennungsfläche der beiden Phasen (oben oder unten). Beim Wendepunkt liegt die kritische Temp., woraus dann durch eine einfache Formel die mittlere kritische Dichte berechnet werden kann. Es wurde gefunden:

	krit. Temp.	krit. Dichte
Methylchlorid . .	143,0°	0,370
Äthyläther . . .	194,4°	0,258
Methylalkohol . .	240,2°	0,275.

Diese Resultate stimmen mit denen anderer Forscher gut überein (v. Kuenen, S. Young).

G. Tamman hat früher den Einfluß des Druckes auf die Schmelzpunkte leicht schmelzbarer Metalle untersucht (Hg, Na, K) und jetzt zwei höher schmelzende, Zinn und Wismut, angeschlossen.[2] Das Metall wurde in einem druckfesten Stahlzylinder geschmolzen. Dann wurde mittels eines Thermoelementes die Abkühlungskurve bestimmt, aus der sich dann die Schmelztemp. entnehmen läßt. Variiert man den Druck, so wird der Schmelzpunkt beim Zinn mit steigenden Drucken zu höheren, beim Wismut zu niedrigeren Tempp. verschoben. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke wird beim Zinn durch die Formel $\Delta t = +0{,}00216\,(p-1)$, beim Wismut durch $\Delta t = -0{,}00386\,(p-1)$ wiedergegeben.

Die **Zweikomponentensysteme** sind um mehrere interessante Fälle bereichert worden. Victor Henri und André Mayer haben die Phasenregel auf die Fällung von Kolloiden angewendet.[3] Die kolloidalen Lsgg. verhalten sich bekanntlich anders wie normale Lsgg. Sie werden teilweise durch Anionen, teilweise durch Kationen gefällt. Auch durch ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom, gegen die β-Strahlen des Radiums lassen sich zwei Gruppen unterscheiden, positive Kolloide und negative. Die Ansicht, daß man die Phasenregel auf kolloidale Lsgg. nicht anwenden könne, scheint den Vff. nicht richtig zu sein. Denn man kann die kolloidalen Lsgg. be-

1) M. Centnerszwer, Z. physik. Chem. **49**. 199.
2) G. Tamman, Z. anorg. Chem. **40**. 54.
3) Victor Henri und André Mayer, C. r. **138**. 757.

trachten als eine Suspension sehr feiner fester Teilchen in einer Flüssigkeit. Wenn die Phasenlehre gültig sein soll, so muß die Entstehung und Zerstörung der suspendierten Teilchen reversibel vor sich gehen. Diese geforderte Reversibilität läßt sich an Emulsionen beweisen, z. B. aus Wasser, Chloroform und Alkohol. Ein Gemisch dieser drei Substanzen zeigt alle Eigenschaften der kolloidalen Lsgg., elektrischen Stromtransport, Fällung durch Elektrolyte, Absorption usw. Auch aus zwei Substanzen kann man in der Nähe des kritischen Punktes Emulsionen erhalten, die sich wie kolloidale Lsgg. verhalten, z. B. Wasser und Phenol, Wasser und Isobuttersäure usw. Will man die Phasenregel anwenden, so unterscheidet man zweckmäßig die Zweikomponentensysteme von den Dreikomponentensystemen. Bei den ersten ist die Zus. jeder Phase unabhängig von der Menge der Komponenten. Zieht man jedoch die Wirkung der Oberflächenkräfte mit in Betracht, so hängt die Zus. der Phasen auch hiervon ab, wie von Temp. und Druck. Aus der Änderung der Zus. kann eventuell ein Schluß auf den Einfluß der Oberflächenspannung gezogen werden (Schaum, Lsl. sehr feiner Pulver usw.).

Die Phasenregel kann nun auch noch auf eine andere Weise auf kolloidale Lsgg. angewendet werden, indem man die Lsg. als eine einzige Phase betrachtet (in erweitertem Sinne). Dann kann man die versch. Gleichgewichte gerade so betrachten, als wenn irgend eine normale Lsg. vorläge. Eine Anzahl von Versuchen beweisen die Berechtigung dieser Betrachtungsweise und die Möglichkeit des Studiums und der Klassifikation der Fällungsbedingungen der Kolloide. Man erhält in der Tat mit ganz versch. Kolloiden, wie z. B. Ferrihydrat, kolloidalem Silber, Kupferferrocyanid, Eisen, Zink, Amidon, Glykogen, Gelatine, Serumalbumin, Kasein usw., Fällungen, welche einerseits reversibel und andererseits nicht vollständig sind. Kupferferrocyanid wird durch wachsende Menge von Kupfernitrat mehr und mehr ausgefällt, löst sich allerdings im Überschuß wieder auf. Kolloidales Silber wird durch Ferrihydrat mehr und mehr gefällt. Ganz entsprechend verhalten sich Eiweißstoffe, welche schon von Galeotti[1] auf ihre Gleichgewichtsverhältnisse hin untersucht worden sind.

Die Fällungsbedingungen gewisser Kolloide, z. B. der Eiweißstoffe, scheinen im Widerspruch zu stehen mit den meisten Theorien (Hardy und Bredig).

E. Heyn[1] hat den Einfluß des Sauerstoffes auf flüssiges und festes Kupfer untersucht. Es bildet sich Kupferoxydul, das

1) E. Heyn, Z. anorg. Chem. 39. 1; cf. Jahrb. 10. 77.

sich im Kupfer auflöst. Im festen Kupfer ist die Lsl. praktisch gleich Null, so daß sich beim Erstarren zwei Phasen bilden, reines Cu und Cu_2O. Der Erstarrungspunkt des reinen Kupfers ist 1103°. Mit steigendem Sauerstoffgehalt resp. Oxydulgehalt fällt der Schmelzpunkt und erreicht bei 1084° seinen eutektischen Punkt mit 3,4 bis 3,5 % Cu_2O. Die Erstarrung der übrigen Legierungen erstreckt sich über mehrere Wärmegrade, entsprechend der Erstarrungsart 5a) oder 5b) nach Roozeboom.[1] Die Schmelzpunkterniedri-

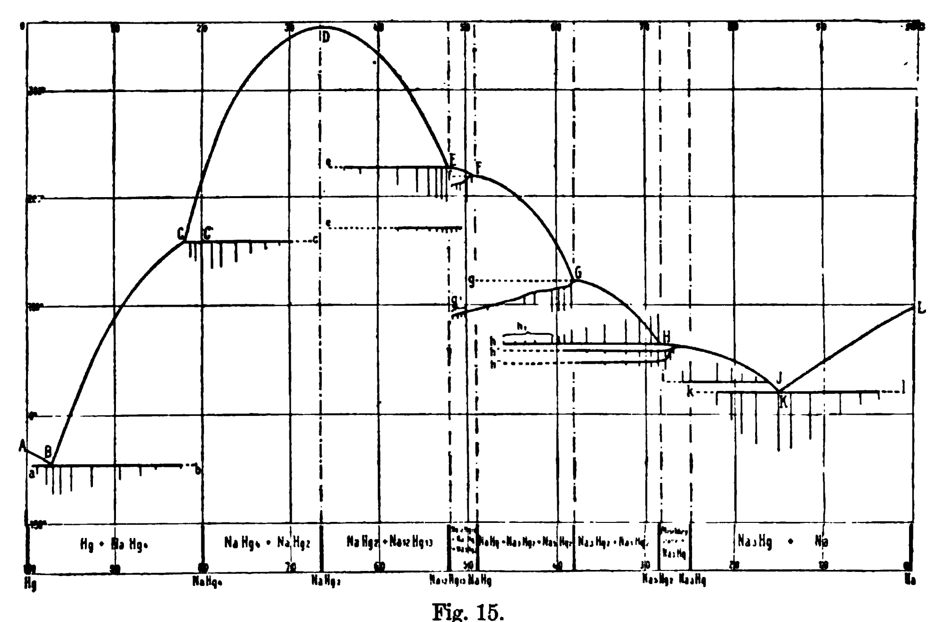


Fig. 15.

gung läßt sich nach den gebräuchlichen Formeln berechnen. Metallographisch ist von Wichtigkeit, daß sich die beiden festen Phasen in den erstarrten Legierungen auf drei Gefügeelemente verteilen: a) oxydulfreies Kupfer in Form rundlicher Kristalliten, b) Kristalliten von Kupferoxydul, von größerer Härte als Cu, von blauer Farbe im zurückgeworfenen und von cochenilleroter Farbe im durchfallenden Lichte, c) eutektische Gemenge von a und b in feinster Verteilung. Legierungen mit weniger als 3,4 % Cu_2O bestehen aus a + c, solche mit 3,4 bis 3,5 % Cu_2O nur aus c, und solche mit noch höherem Gehalte aus b + c.

A. Schüller[2] hat die Frage nach den versch. Verbindungen zwischen Quecksilber und Natrium durch Aufstellung eines

1) Bakhuis Roozeboom, Z. physik. Chem. **30**. 385.

2) A. Schüller, Z. anorg. Chem. **40**. 385; Metallurgie **1904**. 433.

vollständigen Schmelzdiagramms nach Tamman[1] zu lösen gesucht (Fig. 15).

Wie man aus der Figur leicht entnehmen kann, existieren folgende Verbb.: $NaHg_4$, $NaHg_2$, $Na_{12}Hg_{13}$, $NaHg$, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2 und Na_3Hg. Dieses Ergebnis entspricht nur teilweise den älteren Resultaten Kurnakows, Maeys, Kerps usw.

W. Jan van Heteren[2] hat die Zinnamalgame untersucht und gefunden, daß sich Zinn und Quecksilber im flüssigen Zustande in jedem Verhältnisse miteinander mischen. Die Anfangserstarrungs-

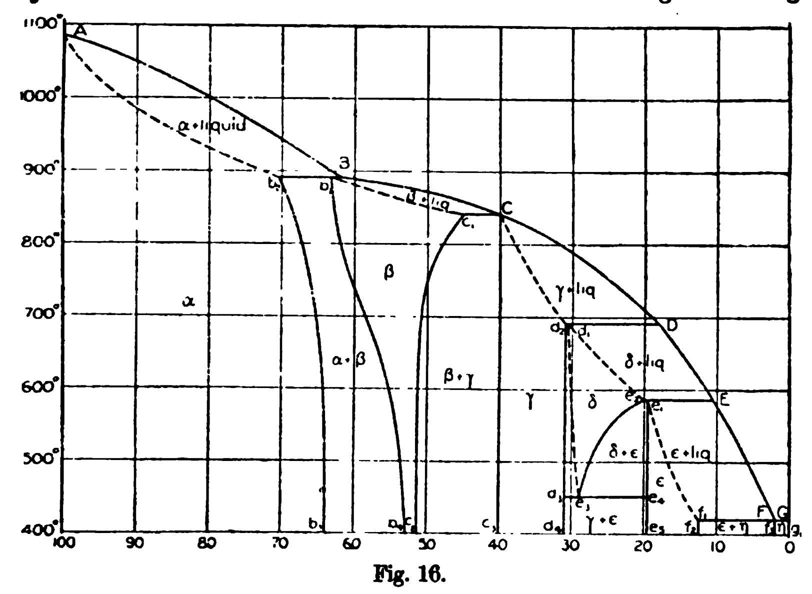


Fig. 16.

punkte der Gemische fallen mit steigendem Quecksilbergehalte bis zum Gefrierpunkte des Quecksilbers herab. Es lassen sich in der Kurve zwei Teile unterscheiden. Der erste entspricht Amalgamen von 100 bis 0,3 % Sn, resp. den Tempp. 231,6 bis —34,5°, der zweite den Amalgamen von 0,3 bis 0 % Sn, resp. —34,5 bis —38,6°. Der Knick in der Erstarrungskurve ist auf eine Umwandlung des Zinns zurückzuführen.

Auf ganz entsprechende Weise hat E. S. Shepherd[3] die Kupfer-Zinklegierungen untersucht und festgestellt, daß es zwischen diesen beiden Komponenten keine bestimmten Verbb. gibt. Wohl aber können sich sechs versch. Reihen fester Lsgg. bilden,

1) G. Tamman, Z. anorg. Chem. **37**. 303.
2) W. Jan van Heteren, Z. anorg. Chem. **42**. 129.
3) E. S. Shepherd, J. Physic. Chem. 8. 421.

α, β, γ, δ, ε, η, deren Gleichgewichtsverhältnisse aus dem Schmelzpunktsdiagramm zu entnehmen sind (Fig. 16).

Bemerkenswert ist die rote Farbe gewisser Messingsorten, welche durch β-Kristalle hervorgerufen wird. Die α-Kristalle sind gelb, die γ-Kristalle weiß.

Aus einer Untersuchung desselben Vf.[1] über Aluminium-Zinnlegierungen geht hervor, daß weder die Verbb. AlSn noch Al_4Sn existieren.

W. Bancroft[2] hat früher gezeigt, daß man die aus einer erstarrenden Lsg. sich ausscheidenden festen Phasen durch Tempmessungen analysieren kann. Nach dieser Methode untersucht E. S. Shepherd[3] nun die Legierungen zwischen Gold, Zinn und Kadmium, deren Schmelzkurven von Heycock und Neville[4] festgelegt worden sind (Fig. 17).

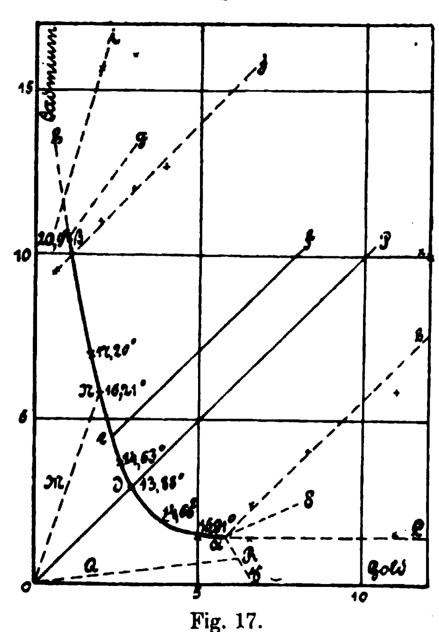


Fig. 17.

Auf den Koordinaten des Diagramms sind die Moleküle Gold und Kadmium pro 100 Moleküle Zinn abgetragen. Längs der Kurve $\alpha\gamma$ scheiden sich als feste Phasen Gold und Zinn ab, längs $\alpha\beta$ Zinn und die Verb. AuCd. Punkt α ist ein Quintupelpunkt, bei dem Au, Sn, AuCd, Lsg. und Dampf im Gleichgewicht sind. Desgleichen ist β ein Quintupelpunkt für Sn, AuCd, $AuCd_3$, Lsg. und Dampf. Die Zahlen der Kurve sind die Erstarrungspunkte der entsprechenden Gemische, vom Schmelzpunkt des Zinns abwärts gezählt.

Henri Moissan und F. Siemens[5] haben die Löslichkeit des Siliciums in Zink und in Blei bestimmt. Im Blei beginnt es sich erst von 1200° ab zu lösen. In 100 Teilen Blei waren gelöst bei

1250°	1330°	1400°	1450°	1550°	
0,024	0,070	0,150	0,210	0,780	Teile Si.

1) E. S. Shepherd, J. Physic. Chem. 8. 233.
2) W. Bancroft, J. Physic. Chem. 6. 178.
3) E. S. Shepherd, J. Physic. Chem. 8. 92.
4) Heycock und Neville, J. Lond. Chem. Soc. 59. 936.
5) H. Moissan und F. Siemens, C. r. 138. 657.

Für Zink wurden folgende Daten erhalten:

600°	650°	730°	800°	850°
0,06	0,15	0,57	0,92	1,62.

Im Zink löst sich also das Silicium bei bedeutend tieferer Temp. auf. Der Siedepunkt (920°) konnte jedoch nicht erreicht werden. Beim Siedepunkt des Bleies scheinen ungefähr 0,79 Silicium in 100 Blei gelöst zu sein.

Unsere Kenntnisse über die **Kohlenstoff-Eisenlegierungen** hat B. **Roozeboom**[1] in einem Vortrage zusammengefaßt, den er auf der Bonner Versammlung gehalten hat. Das Verhalten des Eisens und des Kohlenstoffs gegeneinander läßt sich aus Fig. 18 entnehmen.

Auf der Abszisse ist der Kohlenstoffgehalt, auf der Ordinate die Temp. abgetragen. Erhitzen wir reines Eisen, so erleidet es im Punkte M die erste Umwandlung:

$$\alpha\text{-Eisen} \overset{770^\circ}{\rightleftarrows} \beta\text{-Eisen},$$

und im Punkte G die zweite

$$\beta\text{-Eisen} \overset{900^\circ}{\rightleftarrows} \gamma\text{-Eisen},$$

bis bei A der Schmelzpunkt erreicht ist. Wird allmählich Kohlenstoff hinzugefügt, so sinkt der Schmelzpunkt des Eisens, und zwar wird der Beginn der Erstarrung durch die Kurve AB dargestellt. Von dieser Temp-grenze ab scheiden sich aus der Schmelze Mischkristalle ab, der sog. Martensit. Vom Punkte B ab steigt die Kurve wieder und es scheidet sich Graphit aus. Demnach ist Punkt B als eutektischer Punkt zu betrachten, bei dem Martensit, Graphit, Schmelze und Dampf im Gleichgewichte sind.

Die Ausscheidung der Mischkristalle beim Überschreiten von AB setzt sich durch den Erstarrungstrajekt $AaBA$ hindurch fort und die Zus. wird durch die Linie Aa angegeben. Der Erstarrungstrajekt der Eisen-Kohlenstoffschmelze wächst also von 0 bis 2 % C und wird dann wieder kleiner, bis er im eutektischen Punkte B bei 4,3 % C wieder gleich Null wird. Von 0 bis 2 % C scheiden sich daher nur homogene Mischkristalle ab (Martensite), von da ab bis 4,3 % ein Gemisch von 2proz. Martensiten mit dem eutektischen Gemische. Beim Überschreiten der Linie Aa erstarrt das Eisen, so daß dann ein Gemisch von γ-Eisen und Martensit vorliegt. Durch den Gehalt an Kohlenstoff resp. Martensit wird auch die erste Umwandlungstempp. der Eisenmodifikationen herabgedrückt, wie es die

---

1) **Bakhuis Roozeboom**, Z. Elch. **10**. 489.

Linien *GO* und *OS* zeigen, weil sich C weder in α-, noch in β-Ferrit löst.

Es ist fraglich, ob ein Teil der Schmelze nicht unterhalb *B* erstarren kann und zum eutektischen Punkte *B'* führt, resp. zur

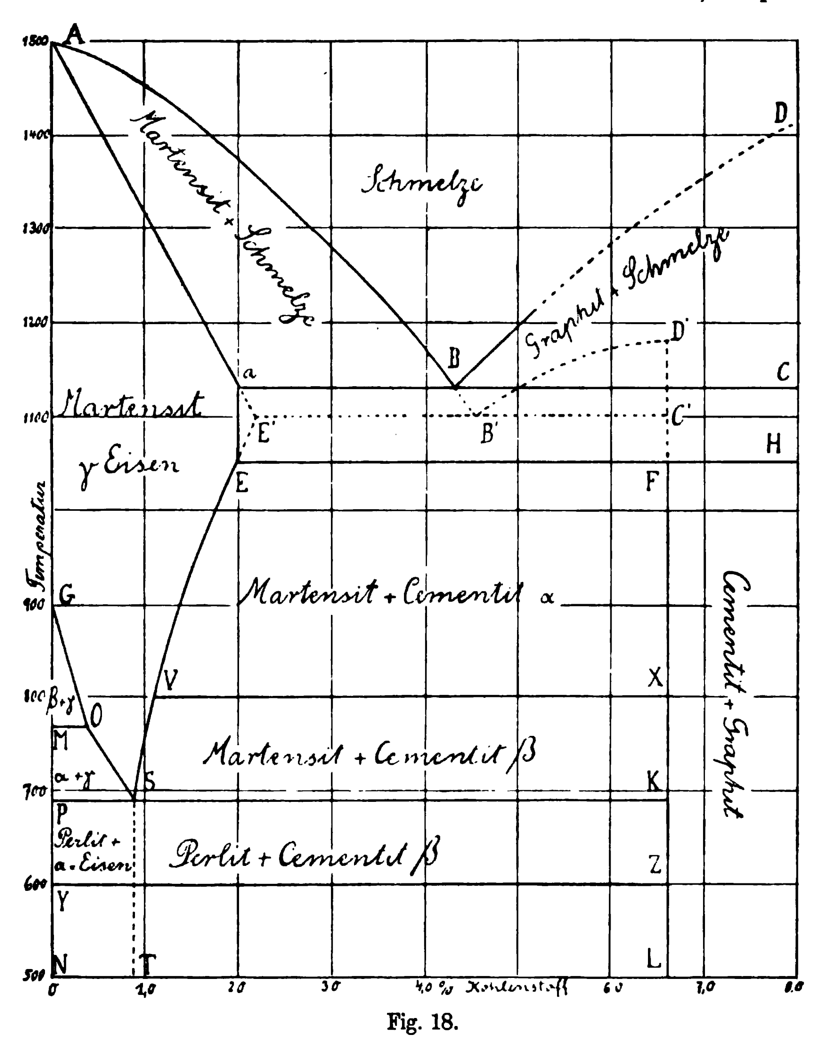


Fig. 18.

Kurve *E' B' C'*. Dieser eutektische Punkt *B'* wäre dann der Erstarrungspunkt für Mischkristalle und Cementit: Fe_2C. Der Cementit scheint bei allen Tempp. instabil zu sein, jedoch am leichtesten aufzutreten. Auf der Kurve *E' E S* scheidet sich aus dem Martensit der Cementit ab. Der höchste Kohlenstoffgehalt des Martensits ist 2 % (*a*), so daß diese Mischkristalle im Punkte *E* auf die Kurve

kommen. Die Umwandlung der Gemische mit höherem Kohlenstoffgehalt wird daher auf der Horizontalen EFH beginnen. Carpenter und Keeling haben für die Existenz dieser Linie eine Andeutung gefunden. Bei weiterem Abkühlen des Cementits scheint dieser bei 800° eine Umwandlung zu erleiden von α- in β-Cementit. Die Umwandlung, welche bei 600° auftritt, ist noch nicht geklärt. Wahrscheinlich kommt sie dem Eisen zu. Die Absch. des Cementits aus den Martensitmischkristallen setzt sich bis zum Punkte S fort, wo die Mischkristalle 0,92 C enthalten. Im eutektischen Punkte S haben wir also α-Ferrit, Mischkristalle des γ-Eisens, Cementit (und die Gasphase). Wie erwähnt wurde, ist der Cementit instabil und müßte sich allmählich in Eisen und Graphit zersetzen. Dieser endgültige Gleichgewichtszustand wird jedoch nur durch langwieriges Erhitzen erreicht.

Im Anschluß an diesen Vortrag sprach E. Heyn[1] an gleicher Stelle über die labilen und metastabilen Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Aus dem inhaltreichen Vortrage sei nur die genauere Interpretation der Fig. 18 hervorgehoben. Dem stabilen System Eisen-Graphit entspricht die Kurve ABD und aBC. Dieses System neigt zur Unterkühlung, so daß der stabile Gleichgewichtszustand nur allmählich erreicht wird. Im unterkühlten (metastabilen) Zustande kann die Erstarrung nach $AE'B'C'$ erfolgen. Dann scheiden sich aus der Schmelze nicht reine Eisenkristalle, sondern Mischkristalle von Eisen und Carbid aus. Die Erstarrung erfolgt dann ohne Graphitbildung.

Die von B. Roozeboom angenommene Umwandlung

$$\text{Martensit} + \text{Graphit} \overset{1000^0}{\rightleftarrows} \text{Carbid}$$

hält Heyn nicht für notwendig und für unwahrscheinlich, da ihr metallographische Befunde widersprechen.

W. Gürtler[2] hat Borsäureanhydrid und Metalloxyde zusammengeschmolzen und festgestellt, daß eine große Anzahl von Oxyden beim Schmelzen mit überschüssigem Borsäureanhydrid (bis zu 1400°) zwei Fll.-schichten gibt. Die obere von diesen enthält meistens reines Borsäureanhydrid, die untere ein Borat mit überschüssigem Anhydrid. Von den Mischungen mit den drei Erdalkalioxyden wurden die Schmelzpunktkurven festgelegt (Fig. 19).

---

1) E. Heyn, Z. Elch. **10**. 491.

2) W. Gürtler, Z. anorg. Chem. **40**. 225, 337.

Es geht daraus hervor, daß alle drei Erdalkalien Biborate, Metaborate, Pyroborate und das Bariumoxyd auch noch ein Orthoborat liefert.

N. v. Wittorf[1] hat das Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO festgelegt. Es geht daraus hervor, daß

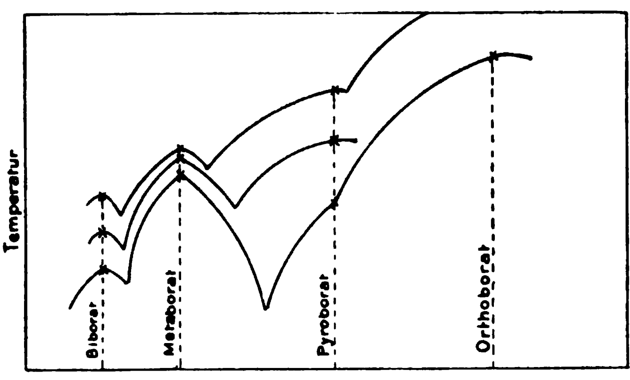


Fig. 19.

aus Gemischen mit 100 bis 66 % NO_2 dieser Körper auskristallisiert, aus den übrigen Gemischen aber dunkelblaue Kristalle von Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3. Andere Verbb. konnten nicht nachgewiesen werden.

In einer ausführlichen Arbeit haben F. W. Küster und R. Kremann[2] die Frage nach den angeblich von H. Erdmann aufgefundenen Hydraten der Salpetersäure zum vorläufigen Abschluß gebracht. Es interessiert uns nur das Schmelzpunktdiagramm der Abhandlung (Fig. 20).

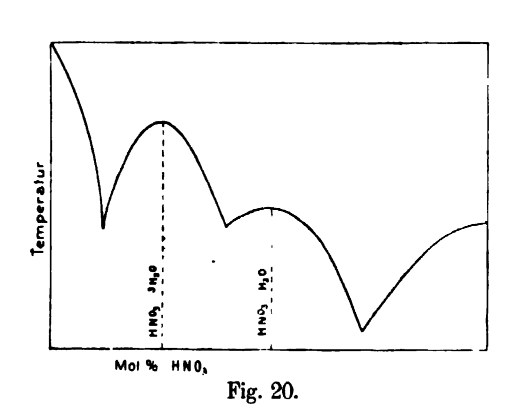


Fig. 20.

Aus der Kurve geht hervor, daß Salpetersäure und Wasser nur in zwei Verhältnissen zusammenkristallisieren, nämlich $HNO_3 \cdot H_2O$ und $HNO_3 \cdot 3H_2O$. Das erste „Hydrat" schmilzt bei — 38°, das „Trihydrat" bei —18,5°, während der Gefrierpunkt der

1) N. v. Wittorf, Z. anorg. Chem. 41. 85.

2) F. W. Küster und R. Kremann, Z. anorg. Chem. 41. 1.

reinen Salpetersäure —41,2° ist. Die drei kryohydratischen Punkte liegen bei —43° (Eis und $HNO_3 \cdot 3H_2O$), bei —42° ($HNO \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$) und bei —66° ($HNO_3 \cdot H_2O$ und HNO_3).

Hervorzuheben ist noch, daß reine 100proz. Salpetersäure nur in festem kristallisiertem Zustande existiert. Beim Schmelzen tritt sofort Diss. unter Wasserabspaltung und Verd. ein.

Wyrouboff glaubte bewiesen zu haben, daß das Glaubersalz bei einer Temp. zwei versch. Lsgg. liefern könne. Dieser Ansicht treten C. Marie und R. Marquis[1] entgegen. Sie bestimmten die Löslichkeit von Kochsalz in einer konzentrierten, aber nicht gesättigten Na_2SO_4-Lsg. bei steigenden Tempp. Die Lsl. des Kochsalzes wächst jedoch kontinuierlich. Dennoch verändert sich das Natriumsulfat in der Lsg. nicht mit der Temp. und es gilt die Ansicht B. Roozebooms: „Die Konstitution des gelösten Salzes weicht von der des anhydrischen Salzes wie von der aller andern Hydrate, die sich bei irgend einer Temp. bilden können, ab, und die gesamte Menge Wasser ist vom Salze auf diese oder jene Weise beansprucht."

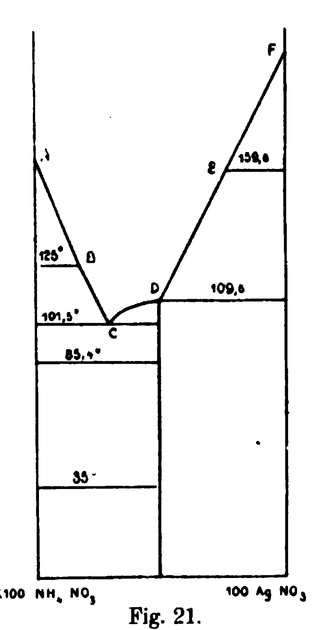


Fig. 21.

Eine ausführliche Untersuchung über die Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ rührt von J. v. Zawidzki[2] her. Nach Retgers kristallographischen Untersuchungen sollten beide Salze vollkommenen Isomorphismus zeigen. Dagegen deutete der große Unterschied der Mol-volumina auf kompliziertere Verhältnisse, die auch durch die Untersuchung aufgefunden wurden. Die beiden Salze erwiesen sich nämlich nicht als isomorph, sondern als isodimorph und sind nur in beschränktem Maße miteinander mischbar. Sie bilden ferner ein wohldefiniertes Doppelsalz $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$.

Die Resultate der thermometrisch bestimmten Erstarrungs- und Umwandlungstempp. der Gemische beider Komponenten sind in Fig. 21 enthalten.

Es ist *A* der Erstarrungspunkt der reinen $NH_4 \cdot NO_3$, der proportional der zugesetzten Menge $AgNO_3$ erniedrigt wird, bis in *B*

1) C. Marie und R. Marquis, Z. physik. Chem. 45. 566.

2) Jan v. Zawidzki, Z. physik. Chem. 47. 721.

die Umwandlung des regulären in rhomboedrisches Ammoniumnitrat eintritt. Das Ammoniumnitrat erleidet noch folgende Umwandlungen:

$$\text{regulär} \underset{}{\overset{125^0}{\rightleftarrows}} \text{rhomboedrisch},$$

$$\text{rhomboedrisch} \overset{85,4^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-rhombisch},$$

$$\alpha\text{-rhombisch} \overset{35^0}{\rightleftarrows} \beta\text{-rhombisch}.$$

Auch das Silbernitrat hat einen Umwandlungspunkt, bei 159,6°, der sich in der Erstarrungskurve jedoch nicht so stark markiert wie bei dem Ammoniumsalze. Die Umwandlungstempp. werden durch Zusatz des andern Salzes nicht geändert, so daß sich also keine Mischkristalle bilden. Hingegen tritt längs der Kurve *CD* das Doppelsalz $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ auf. Es ist also *C* ein eutektischer Punkt. Das Maximum der Erstarrungskurve des Doppelsalzes scheint genau bei 50 % Mol $AgNO_3$ zu liegen. Dicht dahinter liegt der Schnittpunkt *D* der Doppelsalzkurve mit der Erstarrungslinie des rhomboedrischen Silbernitrats, so daß auch *D* ein eutektischer Punkt ist. Von den neun Feldern des Diagramms stellen fünf Felder Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen dar, die übrigen vier Gleichgewichte zwischen festen Phasen.

Die beiden Nitrate, $AgNO_3$ und NH_4NO_3, liefern also keine Mischkristalle, wohl aber eine Doppelverb. $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$, welche bei 109,6° erstarrt.

Das Verhalten von Quecksilber- und Silberjodid, das schon mehrmals studiert wurde, ist durch eine Untersuchung von Alph. Steger[1] erschöpfend dargelegt worden. Die Schmelzen beider Substanzen erstarren zu Mischkristallen, und zwar erhält man von 0 bis 5 % AgJ eine kontinuierliche Reihe vom Typus α des rhombischen HgJ_2, von 20 bis 100 % AgJ eine entsprechende Reihe vom Typus β des regulären AgJ. Zwischen 5 und 20 % AgJ entstehen unterhalb 242° Gemenge dieser beiden Typen. Bei sinkender Temp. wird das Gebiet der Mischkristalle kleiner. Man hat z. B. bei 132° einerseits 0 bis 2 % AgJ und andererseits 35 bis 100 % AgJ. Die Endschmelzpunktskurven der beiden Komponenten schneiden sich bei 15 Mol-Proz. AgJ und 242°. Die Endpunkte der Erstarrung liegen entweder auf zwei Kurven unterhalb der Endschmelzkurven oder auf einer Horizontalen, die durch den Schnittpunkt dieser bei 15 % und 242° geht. Dieser Erstarrungstypus ist nach Roozeboom ein solcher, wobei aus allen flüssigen Mischungen sich nur

1) Alph. Steger, Z. physik. Chem. **43**. 595.

Mischkristalle bilden, die Mischungsreihe jedoch nicht kontinuierlich ist.

Bezüglich der Umwandlungen ergab sich, daß die Umwandlungstempp. beider Komponenten (127 resp. 147°) durch Zusatz der anderen herabgedrückt werden. Die β-Mischkristalle mit 60 bis 90 % AgJ scheinen sich unter Bildung von $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ umzuwandeln.

Durch eine ausführliche Untersuchung von Gemischen fließender Kristalle miteinander und mit anderen Substanzen hat A. C. de Kock[1] zu entscheiden gesucht, ob die fließenden Kristalle als solche (Lehmann) oder als flüssige Emulsionen (Tamman) zu betrachten sind. Die Bestimmung der Erstarrungskurven der Gemische von Azoxyanisol und Methoxyzimmtsäure ergab nebenstehendes Diagramm (Fig. 22).

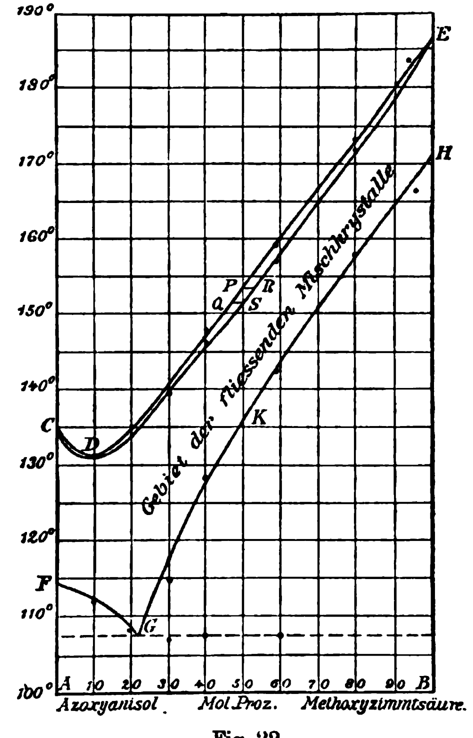


Fig. 22.

Der Kurvenzug CE schließt den Erstarrungstrajekt der fließenden Mischkristalle ein. Das Gebiet der fließenden Mischkristalle ist $CFGHEDC$. Im Punkte D, dem Minimum, findet vollständige Umwandlung der flüssigen Mischung in fließende Mischkristalle statt. Sinkt die Temp. weiter, so scheidet sich aus den fließenden Mischkristallen festes Azoxyaniol ab, wenn die Linie FG überschritten wird. Beim Schneiden von GH scheidet sich Methoxyzimmtsäure aus. Unterhalb der Temp. von G, dem eutektischen Punkte, ist alles zu einem Konglomerat von festem Azoxyanisol und Methoxyzimmtsäure erstarrt.

Geht man von einem 50proz. Gemisch aus und kühlt dasselbe ab, so haben wir oberhalb des Punktes P klare Lsg. In diesem Punkte beginnt die Absch. fließender Mischkristalle, indem die Lsg. trübe wird. Indem die Temp. von P auf S sinkt, ändert sich die

1) A. C. de Kock, Z. physik. Chem. 48. 129.

Konz. der Lsg. von P nach Q, die der fließenden Mischkristalle von R nach S. Bei der Temp. von Q (resp. S) ist die gesamte Lsg. in fließende Mischkristalle verwandelt. Bei weiterer Abkühlung bleibt der Zustand bei K ungeändert, wo sich dann feste Methoxyzimmtsäure abscheidet. Zugleich verschiebt sich die Zus. der fließenden Mischkristalle längs der Kurve nach G, wo dann schließlich das Konglomerat der beiden Komponenten resultiert.

Ganz analog verhalten sich die Mischungen mit Hydrochinon und mit Benzophenon. Es geht daraus hervor, daß der kristallinisch-flüssige Zustand eine homogene Phase ist und keine Emulsion zweier flüssiger Phasen.

Über das Schmelzen von Doppelsalzen hat W. Meyerhoffer[1] theoretische Betrachtungen angestellt. Schmilzt ein (anhydrisches) Doppelsalz unter Absch. einer Komponente, so entsteht eine „inkongruente" Schmelze[2]; denn die Schmelze läßt sich nicht durch Verflüssigung der Bodenkörper gewinnen. Zu den inkongruenten Doppelsalzschmelzen gehören auch die sog. Umwandlungen (Dehydratationen) der gewöhnlichen Hydrate. Glaubersalz z. B. scheidet bei 32,38° Anhydrid ab und die Lsg. enthält mehr als 10 Mol H_2O. Es ist daher unmöglich, die Lsg. bei 32,38° aus Glaubersalz und Na_2SO_4 herzustellen: die Lsg. (Schmelze) ist inkongruent.

Ein kongruenter Schmelzpunkt ist der kryohydratische Punkt. Glaubersalz und Eis z. B. schmelzen bei —1,2° in kongruenter Weise. Denn man kann diese Schmelze aus den beiden Bodenkörpern darstellen.

Ein binäres Doppelsalz nebst Komponenten hat entweder eine kongruente und eine inkongruente Schmelze oder drei inkongruente Schmelzen. Das gleiche gilt von den Hydraten. Daher faßt man diese zweckmäßig als binäre Doppelsalze auf. Unter gewissen Umständen, wenn das Hydratwasser z. B. mit der andern Komponente chem. reagiert, verlieren die Hydrate ihren binären Charakter und können als tetragen angesprochen werden.

Wenn diese binären Doppelsalze schmelzen, so kann es vorkommen, daß sie nicht bei einem einzigen Temp-punkt sich verflüssigen, sondern während eines „Schmelzintervalles".[3] Liefert das Doppelsalz eine inkongruente Schmelze unter Absch. einer Komponente bei bestimmter Temp., und steigt die Temp. dann, während diese

1) W. Meyerhoffer, Z. physik. Chem. **48**. 109.

2) W. Meyerhoffer, Z. anorg. Chem. **38**. 307.

3) W. Meyerhoffer, Z. f. Kristallographie **39**. 374.

Komponente schmilzt, so liegt ein „stabiles Schmelzintervall" vor. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ schmilzt z. B. bei 116,67° unter Absch. von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$. Dieses Tetrahydrat löst sich schon wenige Grad höher in der Schmelze auf, so daß hier ein kurzes stabiles Schmelzintervall vorliegt.

Es kann nun auch vorkommen, daß sich die ausgeschiedene Komponente gar nicht oder nur wenig in der Schmelze löst, oder daß diese zur völligen Auflösung nicht ausreichend ist. Dann wird bei weiterer Temp-steigerung der Schmelzpunkt dieser Komponente erreicht, eventuell durch den Einfluß der Schmelze etwas erniedrigt. Dann liegt ein labiles Schmelzintervall vor.

Bei der Abkühlung geschmolzener Doppelsalze kommt das labile Schmelzintervall nicht in Betracht. Das Auftreten von Schmelzintervallen ist in mineralogischer Hinsicht vielleicht von Wichtigkeit.

Aus dem Verlaufe der Schmelzkurven zweier Komponenten, welche eine Verb. miteinander bilden, hat R. Kremann[1] recht interessante Schlüsse gezogen. Der Schmelzpunkt der Verb., der durch Zusatz fremder Stoffe, auch der Komponenten, unter normalen Verhältnissen linear sinken müßte, zeigt ein anderes Verhalten. Zusatz der Komponenten bewirkt nur langsames Sinken des Schmelzpunktes, es resultiert eine kontinuierliche Kurve. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich zwischen Verb. und Komponente ein Gleichgewicht herstellt. Denn die Verb. ist in der Schmelze diss.

$$AB \rightleftarrows A + B.$$

Durch Zusatz von A oder B wird das Gleichgewicht verschoben und damit die Diss. Es kann also aus dem Grade der Abflachung des Maximums ein Schluß auf den Diss-grad gezogen werden. Die Rechnung wird am Beispiel Anilin-Phenol (AP) durchgeführt. Ist diese Verb. z. B. zu 10 % diss., so berechnet sich die Gleichgewichtskonst. zu $\frac{100}{90} = 1{,}11$. Da auf 90 Moleküle der Verb. 20 schmelzpunkterniedrigende Moleküle kommen, so ist der Schmelzpunkt des diss. AP um $\frac{20 \cdot 100}{110} \cdot \varDelta^0 = 18{,}18\,\varDelta^0$ tiefer als der des nichtdiss.

Setzt man nun zu 100 Molen AP 6 Mol einer Komponente, z. B. Anilin, so hat man ein Gemenge von 94,34 % AP und 5,66 % Anilin. Es tritt zugleich eine Schmelzpunktserniedrigung ein, die jedoch nicht einer Änderung um 5,66 % Anilin entspricht, sondern kleiner ist, da ein Teil des Zusatzes nach dem Massenwirkungsgesetz dazu ver-

1) R. Kremann, W. Mon. 25. 1215.

wendet worden ist, die Diss. zum Teil zurückzudrängen. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnet sich die Zus. der Lsg. zu 92,43 Mol AP, 13,57 Mol Anilin und 7,57 Mol Phenol. Die Anzahl der schmelzerniedrigenden Moleküle ist also 21,14. Die Depression berechnet sich daraus zu 18,61 Δ^0, so daß also nur eine kleine Differenz zwischen dem Schmelzpunkt der reinen diss. Verb. und der mit etwas Komponente versetzten vorhanden ist.

Diese Anschauungen, welche auch noch auf kompliziertere Fälle ausgedehnt werden, wendet der Vf. auf eine größere Reihe von Versuchen an.

A. Speranski[1] hat in einer Untersuchung gezeigt, daß der Dampfdruck einer isomorphen Mischung kleiner ist als derjenige der Komponenten. In einem Gemisch von Naphtalin und β-Naphtol besitzt das Naphtalin eine beträchtliche Tension (bei 80° 7,4 mm), während die des β-Naphtols zu vernachlässigen ist. Aus der Tensionsabnahme ließ sich das Mol-gewicht des β-Naphtols zu 222 bis 229 berechnen. Bei geringeren Konzz. näherte es sich dem einfachen Werte 144, bei größeren aber dem doppelten 288.

Von **Dreikomponentensystemen** liegen auch dieses Mal wieder mehrere Bearbeitungen vor.

Alvin J. Cox[2] stellt mit Hilfe der Phasenregel fest, wieviel basische Salze durch Hydrolyse aus $HgCrO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, $HgFl_2$, $HgNO_3$ und Hg_2SO_4 bei bestimmten Tempp. entstehen. Das Gleichgewicht

$$3HgCrO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 3HgO \cdot CrO_3 + 2(H_2O \cdot CrO_3)$$

repräsentiert ein System von drei Komponenten, nämlich HgO, CrO_3 und H_2O. Sind dann vier Phasen vorhanden, z. B. neutrales Salz, basisches Salz, Lsg. und Dampf, so ist das System univariant, d. h. die Konz. der Lsg. ist von der Temp. abhängig. Legen wir die Temp. fest, so ist das System nonvariant, es muß also beim Gleichgewichte die Konz. der Lsg. konst. sein. Hingegen wechselt bei steigendem Wasserzusatz das Verhältnis der Mengen des neutralen und basischen Salzes, bis das neutrale Salz verschwindet. In diesem Punkte zeigt dann die Konz. der Lsg. einen anderen Wert, der wiederum konst. wird, wenn als zweite feste Phase das Oxyd auftritt nach der Gleichung

$$3HgO \cdot CrO_3 + H_2O \rightleftarrows 3HgO + H_2O \cdot CrO_3.$$

1) A. Speranski, Z. phys. Chem. **46**. 70.
2) A. J. Cox, Z. anorg. Chem. **40**. 146.

Aus der Konstanz der Lsg-konzz. und aus den Analysen des Bodenkörpers ergab sich, daß als chem. Individuum nur ein basisches Merkurichromat auftritt, $3HgO \cdot CrO_3$. Die übrigen in der Literatur angegebenen basischen Salze sind als Gemenge dieses Salzes mit HgO oder $HgCrO_4$ zu betrachten. Es wurde ferner die Existenz folgender basischer Salze festgestellt:

$$3HgO \cdot N_2O_5,\ 3HgO \cdot SO_3,\ 5Hg_2O \cdot 3N_2O_5,\ 2Hg_2O \cdot N_2O_5(?),$$
$$3Hg_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O(?),\ 2Hg_2O \cdot SO_3 \cdot H_2O.$$

Alle diese basischen Salze erfordern zu ihrer Bildung und Existenz saure Lsgg., deren Minimalkonzz. an entsprechenden Säuren bestimmt worden sind. Bemerkenswert ist, daß $HgFl_2$ kein basisches Salz liefert. Zum Schlusse wird darauf hingewiesen, daß das Gleichgewicht zweier benachbarter Hydrolysenstufen zur Erzeugung konst., nur von der Temp. abhängiger Säurekonzz. benutzt werden kann.

Fr. Auerbach[1] hat das Doppelsalz $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$ untersucht. Es liegen drei Komponenten vor. Es wurde bei drei versch. Tempp. die Lsl. des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in $KHCO_3$-Lsg. versch. Konz. bestimmt, wobei unter Umständen der Bodenkörper in das oben erwähnte Doppelsalz übergeht. Die Zers. des Bikarbonats in freie CO_2 und Karbonat wurde möglichst beschränkt. Die Lsl. des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ nimmt mit steigender Temp. ab. Das Lsl-produkt des Doppelsalzes wächst, während seine Komplexkonst. nahezu konst. bleibt. Das Doppelsalz befindet sich über sein ganzes Existenzgebiet im Umwandlungsintervall.

F. A. H. Schreinemakers[2] hat sein altes Arbeitsgebiet nicht verlassen und die Dampfdrucke des Systems: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol untersucht. Es werden zuerst die Dampfdrucke der binären Gemische gemessen und diskutiert, darauf die der ternären Gemische. Darauf untersucht er die entsprechenden Verdampfungskurven und den Einfluß einer dritten Komponente auf den Dampfdruck und den Siedepunkt der binären Gemische.

Von großer Wichtigkeit ist der Versuch P. P. Fedotieffs[3], die Phasengesetze auf den Ammoniak-Sodaprozeß anzuwenden. Die Theorie dieses Prozesses ist bisher unbekannt. Die energetische Seite des Verfahrens haben Bodländer und Breull[4] betrachtet. Hier soll die physik-chem. Seite des realen Prozesses

1) Fr. Auerbach, Z. Elch. **10**. 161.
2) F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **47**. 445; **48**. 257.
3) P. P. Fedotieff, Z. physik. Chem. **49**. 162.
4) Bodländer und Breull, Z. angew. Chem. **1901**. 384, 405.

untersucht werden. Das Verfahren beruht einfach darauf, daß man Ammoniaklsg., die mit Kochsalz gesättigt ist, „karbonisiert“. Dem praktischen Verfahren liegt dabei ein doppelter Austausch zugrunde:

$$NaCl + NH_4 \cdot HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Es ist ein Fall reziproker Salzpaare. Es handelt sich also um Gleichgewichte von vier Stoffen, von denen je einer durch die anderen drei bestimmt ist, so daß man drei unabhängige Bestandteile hat, zu denen das Wasser dann als vierter hinzukommt: Vierkomponentensystem.

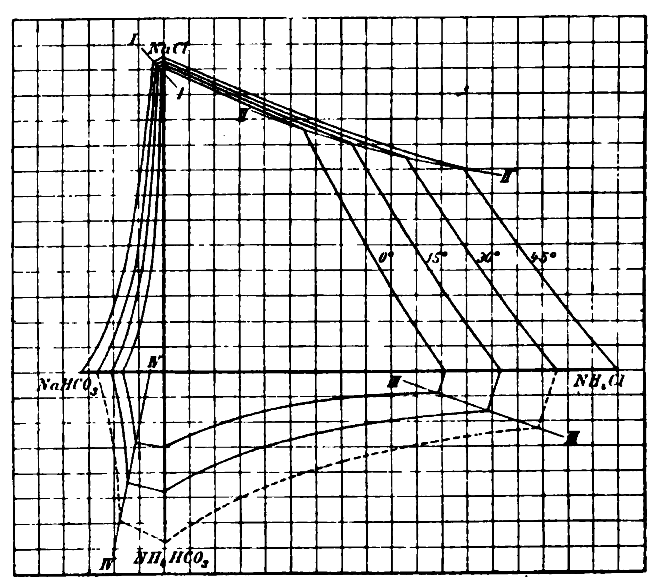


Fig. 23.

Es werden zuerst Lsl-bestimmungen gemacht

von	$NaHCO_3$	in	NaCl-Lsg.	bei 0°, 15°, 30°, 45°.
„	NaCl	„	$NaHCO_3$-Lsg.	
„	NH_4HCO_3	„	NH_4Cl-Lsg.	
„	NH_4Cl	„	NH_4HCO_3-Lsg.	
„	$NaHCO_3$	„	NH_4HCO_3-Lsg.	
„	NH_4HCO_3	„	$NaHCO_3$-Lsg.	
„	NaCl	„	NH_4HCO_3-Lsg.	
„	NH_4Cl	„	NaCl-Lsg.	

Die Resultate sind in einer Anzahl von Tabellen enthalten und werden aus dem Löwenherzschen Oktaeder horizontal projiziert, wodurch sich Fig. 23 ergibt.

Von Systemen mit drei Körpern als festen Phasen wurden untersucht:

1. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ } bei 0°, 15°.
2. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$ }

Lsg. 1 ist eine „inkongruente" Lsg. Sie ist im Gleichgewichte mit jenen drei Bodenkörpern, enthält aber scheinbar kein $NH_4 \cdot HCO_3$. Denn bei isothermer Einengung würde diese Phase nicht zu- sondern abnehmen. Anstatt seiner ist NaCl in Lsg., Lsg. 2 ist „kongruent" gesättigt.

Lsgg. mit anderen Bodenkörpern sind nicht stabil. Denn da bei den gewählten Tempp. die Lsl-produkte

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4 \cdot HCO_3} > C_{NH_4Cl} \cdot C_{NaHCO_3}$$

sind, so können $NaCl + NH_4HCO_3$ nicht koexistieren.

Fügt man zu Lsg. 1 beliebig viel NH_4HCO_3 hinzu, so bleibt dieses unverändert am Boden liegen, während ein kleiner Zusatz von NaCl die Zus. der Lsg. ändert. Bei weiterem Zusatze resultiert schließlich Lsg. 2. Von 32° aufwärts sind nur die gesättigten Lsgg.

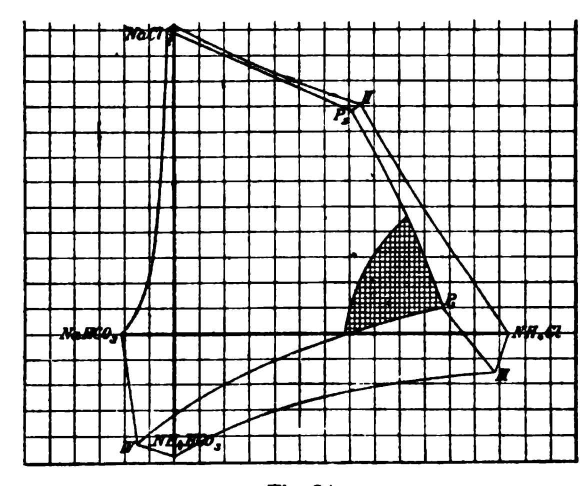


Fig. 24.

$$NaHCO_3\ (1{,}36\ \text{Mol}) + NH_4Cl\ (7{,}95\ \text{Mol})$$

stabil.

Diese Resultate werden durch Fig. 24 erläutert, welche für 15° gilt.

Die Punkte *I*, *II*, *III* und *IV* bedeuten die mit zwei gleichionigen Salzen gesättigten Lsgg. P_1 und P_2 entsprechen den soeben erörterten Lsgg. 1 und 2 mit drei festen Bodenkörpern. Die von diesen Punkten nach *I*, *II*, *III* und *IV* gehenden Kurven entsprechen den mit zwei Salzen gesättigten Lsgg. mit veränderlichem Gehalte an dem dritten. Die Kurve P_1P_2 entspricht Lsgg., die bei veränderlichem NaCl-Gehalt an $NaHCO_3$ und NH_4Cl gesättigt sind. Die Flächen, welche durch diese Kurven begrenzt werden, entsprechen

den nur mit einem Salz gesättigten Lsgg. Fläche $IP_2 P_1 IV$ ist an $NaHCO_3$ gesättigt.

Es fragt sich nun, von welchen Faktoren die Ausbeute an $NaHCO_3$ abhängt. Wie wirkt die Konz. der Lsgg. und die Temp. darauf ein? Wenn wir eine NaCl-Lsg. bestimmter Konz. nehmen und einem doppelten Austausch mit NH_4HCO_3 aussetzen, so erhalten wir nach dem Absetzen des festen Salzes ($NaHCO_3$) eine Lsg. mit irgend welchem Gehalte an NaCl, NH_4Cl und $NaHCO_3$. Der Prozeß kann nun nach zwei Richtungen charakterisiert werden, einmal in bezug auf die NaCl-Ausnutzung, ferner in bezug auf die NH_3- resp. NH_4HCO_3-Ausnutzung. Enthält die Lsg. nach der Rk. auf 1000 g H_2O HCO_3, Cl, NH_4 und Na g-Äqu. der entsprechenden Ionen, so soll der Utilisationskoeffizient definiert sein durch

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl} \text{ und } U_{NH_4} = \frac{100\,(NH_4 - HCO_3)}{NH_4}.$$

Da alles Cl und Na aus dem NaCl stammt, so ist die Differenz (Cl — Na) äqu. dem in fester Form ausgeschiedenen Na.

An der Hand von Fig. 24 wollen wir nun folgende Fragen beantworten: Wie ist die Arbeit zu leisten, um nach dem $NaHCO_3$-Absetzen mit NH_4Cl gesättigte Lsg. zu erhalten? Welchen Einfluß übt in diesem Falle das Mol-verhältnis zwischen NaCl und NH_4HCO_3 (oder NH_3) auf die Utilisationsgrade aus?

Die Lsgg. der Kurve $P_1 P_2$ werden in solchen Fällen erhalten, wo ein verhältnismäßig großer Überschuß von NaCl vorhanden ist, und zwar ändert sich das Verhältnis NaCl : NH_3 für unsere Lsg. wie 2,19 — 1,68 — 1,31 — 1,08 ($NH_3 = 1$). Je mehr die Masse des NaCl also überwiegt, desto vollständiger ist die NH_3-Utilisation, nämlich im Punkte P_2 gleich 95,1 %.

Je mehr andererseits die Massen der reagierenden Stoffe sich ausgleichen (je mehr der Einfluß der $NH_4 \cdot HCO_3$-Masse hervortritt), desto vollständiger wird auch die Na-Utilisation, desto mehr NaCl wird in $NaHCO_3$ übergeführt. Dabei wird jedoch der Grad der NH_4HCO_3-Ausnutzung erniedrigt (d. h. mehr $NaHCO_3$ bleibt in Lsg.).

Kurve $P_1 IV$ charakterisiert mit $NaHCO_3$ und $NH_4 \cdot HCO_3$ gesättigte Lsgg. Ihre Untersuchung zeigt, wie die Arbeit zu leisten ist, damit nach dem Ausscheiden des $NaHCO_3$ eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Lsg. zurückbleibt, und von welchem Einfluß hier die Mengenverhältnisse zwischen NaCl und NH_4HCO_3 auf den Grad der Na- und NH_3-Utilisation ist.

P_1 gibt bei gegebener Temp. das Maximum der Kochsalzausnutzung.

In den Fabriken werden bei der Karbonisation von mit NaCl gesättigten ammoniakalischen Lsgg. gewöhnlich Lsgg. erhalten, welche nur an $NaHCO_3$ gesättigt sind. Derartige Lsgg. werden durch die Fläche $P_1 P_2 I\, IV$ repräsentiert. Von praktischer Bedeutung ist nur der schraffierte Teil des Feldes. Je mehr wir uns in diesem Felde der Kurve $P_1\, IV$ nähern, desto vollständiger ist die NaCl-Ausnutzung, je näher man $P_1 P_2$ kommt, die NH_3-Ausnutzung.

Dieses Feld muß von den Praktikern näher untersucht werden.

Was die Temp. anbetrifft, so ergibt die Untersuchung, daß theoretisch bei 15 bis 20° 79 bis 80 % des NaCl ausgenutzt werden können (praktisch 75 %).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß zwischen O. N. Witt[1] und W. Meyerhoffer[2] eine Diskussion über die Darst. von Bariumnitrit durch doppelte Umsetzung (Zur Theorie der reziproklen Salzpaare) stattgefunden hat, welche jedoch nichts Neues zutage gefördert hat.

Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkungsgesetz.

Max Bodenstein[3] hebt es mit Recht als einen Mangel hervor, daß bei dem bisherigen Studium der chem. Kinetik nur die Kenntnis der Rk-ordnung erstrebt wurde. Dagegen fehlt es fast vollständig an Versuchen, die Gschw. chem. Vorgänge in absolutem Maße zu messen und Beziehungen zwischen der Gschw. versch. Rkk. und anderer für diese maßgebenden Größen zu schaffen. Beide Forderungen würden erreicht sein, wenn es gelänge, die Rk-gschw. auszudrücken in ihrer Abhängigkeit von der „treibenden Kraft“ und dem sog. chem. Wid. Die erstere wird gemessen durch die Abnahme der freien Energie und die mit dieser verknüpften Gleichgewichtskonst., der letztere ist infolge der noch unbekannten Ursachen der Katalyse und des Einflusses des Lsg-mittels usw. nicht in absolutem Maße anzugeben. Doch gibt es eine Reihe von Rkk., bei denen der chem. Wid. als ungefähr gleich groß anzusehen ist. Dies ist bei einigen Gasrkk., z. B. der Vereinigung der Halogenwasserstoffe, der Fall, und tatsächlich zeigt sich bei ihnen ein deutlicher Parallelismus zwischen der Rk-gschw. und der Gleichgewichtskonst., wie er durch folgende Tabelle erläutert wird.

---

1) O. N. Witt und K. Ludwig, B. B. **36**. 4384; **37**. 382.
2) W. Meyerhoffer, B. B. **37**. 261, 1116.
3) Z. physik. Chem. **49**. 61.

	Meßbare Gschw.	Diss.
Bildung von HJ	ca. 300 bis 500°	20 % bei 400°
„ „ HBr	200°	?
„ „ HCl	Zimmertemp. sehr langsam	deutlich diss. bei 1700°
„ „ HF	noch bei —184° unter Feuererscheinung reagierend	weniger als W. diss.

(Ein weiteres Beispiel für die Abhängigkeit von Rk-gschw. und freier Energie bildet die Zers. der Halogensauerstoffsäuren in wäss. Lsg., cf. S. 108. Ref.)

Häufig ergibt die experimentelle Bestimmung der Rk-gschw. eine niedrigere Rk-ordnung, als nach der Bruttogleichung zu erwarten ist. Dann nimmt man an, daß die Rk. in mehreren Phasen verläuft, von denen nur eine mit meßbar langsamer Gschw. verläuft. Die gewöhnliche Massenwirkungsgleichung für das Gleichgewicht gilt nach Ostwald[1] nur dann, wenn die Rk. praktisch vollständig verläuft. C. L. Jungius[2] zeigt jedoch an der Hand des von Smits und Wolf[3] untersuchten Beispieles der Rk. $2CO \rightleftarrows C + CO_2$, daß die Gleichgewichtsgleichungen auch für reversible Rkk. in mehreren Stufen anwendbar sind und nur die aus der Bruttork. abgeleitete Gschwgleichung nicht zutrifft.

Einen wichtigen Beitrag zur Theorie der Rk-gschw. haben G. Bredig und F. Epstein[4] geliefert in ihrer Abhandlung Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung (Adiabatische Reaktionskinetik). Fast alle Gschw-messungen sind bisher im Thermostaten, d. h. isotherm vorgenommen worden. Ein gleiches theoretisches Interesse kommt jedoch den Rkk. zu, die in einer für Wärme undurchlässigen Hülle adiabatisch verlaufen, bei denen also die gesamte Rk-wärme zur Erhöhung der Temp. des Systems verwandt wird. Dann ist in jedem Augenblick die Rk-gschw. in bekannter Bezeichnungsweise

$$\frac{dx}{dz} = k_{Tx} \cdot (a - x)^n \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

k ist aber nicht konst. wie sonst, sondern eine Funktion der Temp. T, der nach van t'Hoff-Arrhenius die Form

$$k_{Tx} = e^{E - \frac{A}{Tx}} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

zukommt. (E und A sind spez. Konstt.) Aus (1) und (2) folgt

$$\frac{dx}{dz} = e^{E - \frac{A}{Tx}} (a - x)^n \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

---

1) Lehrbuch II. **2**. 243.
2) Z. physik. Chem. **49**. 368.
3) Z. physik. Chem. **45**. 199; Jahrb. **10**. 100.
4) Z. anorg. Chem. **42**. 341.

Die Abhängigkeit von T_x und x folgt mit Hilfe der kalorimetrischen Gleichung aus der spez. Wärme w und der Rk-wärme q, die beide als konst. angesehen werden können.

$$(a - x) \cdot q \cdot b \cdot = w \cdot (T_\varepsilon - T_x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

b ist die Menge der reagierenden Lsg., T_ε die Endtemp. des Systems nach Beendigung der Rk.

Durch Differentiation von (4) folgt

$$\frac{dx}{dz} = \frac{w}{q\,b} \frac{d\,T_x}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Durch Einsetzen von (4a) und (4) in (3) folgt

$$\frac{d\,T_x}{dz} = e^{E - \frac{A}{T_x}} \cdot \left(\frac{w}{q\,b}\right)^{n-1} \cdot (T_\varepsilon - T_x)^n.$$

Das Integral dieser Gleichung ergibt die Abhängigkeit der Temp. von der Zeit; es ist zwar nicht direkt auflösbar, kann aber mit genügender Annäherung nach der Simpsonschen Regel berechnet werden. Zu beachten ist, daß für monomol. Rkk. $n - 1 = 0$, also der Ausdruck unabhängig von w und q wird; diese Größen bedingen nur die auch direkt experimentell feststellbare Endtemp. T_ε. Für $x = 0$ folgt nämlich aus (4)

$$T_\varepsilon = T_a + \frac{q\,b}{w} a,$$

und allgemein
$$T_x = T_a + \frac{q\,b}{w} \cdot x.$$

Setzt man diesen Wert in (3) ein, so erhält man die Gleichung für die adiabatische Rk-gschw., d. h. den chem. Umsatz als Funktion der Zeit.

Als experimentelles Beispiel wurde die Zers. von H_2O_2 unter dem katalytischen Einfluß von Jodionen benutzt, deren Temp-koeffizient und Gschw. durch die Untersuchungen von Walton[1] bekannt war. Es wurde H_2O_2-Lsg. mit KJ in einem Dewarschen Gefäß gemischt und die Selbsterhitzung thermometrisch verfolgt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Zeitwerten war vollauf befriedigend.

In einem zweiten Teil der Abhandlung wird die vereinfachende Annahme, daß q und w während der Rk. konst. bleiben, fallen gelassen und die allgemein gültigen Gleichungen abgeleitet.

Von der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur handelt eine Untersuchung von A. Quartaroli[2].

1) Z. physik. Chem. **47**; Jahrb. **10**. 94.

2) Gaz. chim. **34**. I, 505.

Die sonst bestätigte Gleichung lg $k = a + bt$ gilt nicht in der Nähe des Dichtemaximums von wäss. Lsgg., nämlich unterhalb 10°, Vf. verfolgt die Verseifung von Methyl- und Äthylacetat durch NaOH in wäss. Lsgg. und bei Zusatz von Äthyl- und Methylalkohol, durch den die Temp. des Dichtemaximums verschoben wird, in kleinen Temp-intervallen. Auch die von anderen Autoren vorgeschlagenen Formeln versagen. Diese Abweichungen hängen offenbar mit der unregelmäßigen Änderung der inneren Reibung in der Nähe des Dichtemaximums zusammen. Die Verseifungsgschw. des Methylacetats wird durch den Alkoholzusatz herabgesetzt, die des Äthylacetats kaum vermindert.

Das chemische Gleichgewicht ist nach allgemeiner Auffassung nur von der Temp. und den Konz-bedingungen abhängig. Daß dies jedoch nicht immer zutrifft, zeigt W. Nernst in einer Abhandlung Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle.[1] Befindet sich ein inaktives Gasgemisch in einem Zylinder, in welchem ein Temp-gefälle herrscht, so stellt sich im ganzen Zylinder für jede Molekelgattung ein konst. Partialdruck ein. Geht aber in dem Gemisch eine chem. Rk. nach der Gleichung $n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' \ldots$ bis zu einem Gleichgewicht vor sich, so wird der Partialdruck jeder Molekelgattung variieren und ein ständiger Diffusionsvorgang eintreten. Geht die Rk. von links nach rechts unter Wärmeabsorption vor sich, so wird der Partialdruck der Molekeln A mit wachsender Temp. sinken, derjenige von A' steigen. Die Molekeln A' wandern daher mit dem Temp-gefälle, die Molekeln A ihm entgegen. Sind die Diffusionskoeffizienten und die Rk-gschw-konstt. bekannt, so läßt sich, wie im Original gezeigt wird, die Konz. der einzelnen Molekeln für jeden Punkt berechnen. Da die Diffusionsgschww. viel langsamer bei der Abkühlung abnehmen als die Rk-gschww., so muß z. B., wie die Anwendung dieser Überlegungen auf die Wasserdampfdiss. zeigt, der kältere Teil der Rohre mehr Knallgas enthalten, als seiner Temp. entspricht. So ist der bekannte Devillesche Versuch, mittels des kaltwarmen Rohres aus Wasserdampf Knallgas zu erhalten, zu erklären.

Im folgenden sollen zunächst die Untersuchungen über das Gleichgewicht und die Rk-gschww. im homogenen System besprochen werden.

J. Sand untersuchte die Bildung und Zersetzung der Chlorsäure.[2] $KClO_3$ und HCl reagieren nach der Gleichung

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' = 3Cl_2 + 3H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

---

1) Boltzmann-Festschrift S. 904. 2) Z. physik. Chem. 50. 465.

Diese Rk. geht bei Zimmertemp. sehr langsam vor sich; bei 70° ist ihre Gschw. jedoch meßbar. Andrerseits bildet sich, ebenfalls langsam, aus Cl_2 und H_2O Chlorsäure nach den Gleichungen:

$$Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HOCl \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

$$HOCl = H^{\cdot} + OCl' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

$$2HOCl + OCl' = ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'. \quad . \; . \; . \quad (4)$$

Gleichungen (2) und (3) verlaufen unendlich rasch, die Gschw. von (4) ist von Foerster[1] gemessen worden. Die Chloratzers. ist also eine reversible Rk. Das Gleichgewicht kann direkt nicht erreicht werden, doch können die Konstt. der beiden entgegengesetzten Rkk. einzeln bestimmt und aus ihnen die Gleichgewichtskonst. berechnet werden. Der Versuch ergab, daß die nach (1) gebildete Chlormenge bei 70° proportional der Konz. der Chlorationen, dem Quadrate der $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen, daß also (1) eine quinquimol. Rk. ist. Wahrscheinlich zerfallen daher die ClO_3'-Ionen zuerst nach der Gleichung $ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = ClO' + 2HOCl$, die Reversibilität drückt sich also schon im Rk-mechanismus aus. Der absolute Wert der Konstt. beträgt $0{,}56 \cdot 10^{-3}$, der der Konstt. für die Rk. (4) 53,1. Aus diesen beiden Zahlenwerten kann berechnet werden, daß die gemessene Chloratzers. in dem benutzten Konz-bereich praktisch vollständig verläuft und die aus dem Cl_2 rückwärts gebildete Chloratmenge verschwindend klein ist. Im Gleichgewicht müssen die Gschww. der inversen Rkk. einander gleich sein. Berechnet man die in den Gschw-gleichungen auftretenden Größen HOCl und OCl' mit Hilfe der Jakowkinschen Konstt. aus den gegebenen Anfangskonzz., so erhält man für die Gleichgewichtskonst. der Chloratzers.

$$K = \frac{[ClO_3'][H^{\cdot}]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3}$$

den Wert $0{,}995 \cdot 10^{-11}$ bei 70°. Aus der Wärmetönung der Rk. (= —15300 cal) berechnet sich $K_{20^0} = 0{,}54 \cdot 10^{-11}$. Dieser Wert ist für die bei der Chloratzers. freiwerdende Energie und somit für das Potential einer Pt-Elektrode in salzsaurer $HClO_3$-Lsg. maßgebend. Das absolute Normalpotential einer Chloratchlorionenelektrode ist dann 1,71 Volt, während es von Luther auf 1,7 Volt geschätzt wurde. Eine experimentelle Bestimmung erscheint kaum möglich, weil sich das Gleichgewicht an der Elektrode zu langsam einstellt.

Die analoge Zersetzung der Jodsäure ist von Saul Dushman[2] studiert worden. Sie geht nach der Gleichung

$$JO_3' + 8J' + 6H^{\cdot} = 3J_3' + 3H_2O$$

---

1) J. pr. Chem. 63. 141 (1901). 2) J. Physic. Chem. 8. 453.

vor sich. Vf. hielt bei der Untersuchung des Systems stets alle Konzz. bis auf eine konst. und variierte nur diese. Die Oxydation durch Luftsauerstoff wurde völlig ausgeschlossen und das Lsgs-gemisch (KJ, KJO_3, $C_2H_4O_2$, $NaC_2H_3O_2$) im Thermostaten bei 0° in einer CO_2-Atmosphäre hergestellt. Nach bestimmter Zeit wurde die Rk. durch den Zusatz von NH_4HCO_3 zum Stillstand gebracht und das ausgeschiedene Jod mit Arsenit titriert. Es ergab sich, daß die Rk-gschw. proportional ist der Konz. der Jodationen, der zweiten Potenz der $H^{\cdot}$-Ionen und der 1,8 bis 1,9ten Potenz der Jodionen (vollständige Diss. vorausgesetzt). Der Mechanismus ist also derselbe wie der der Chloratzers (Ref.). Wurde der Lsg. von Anfang an ein starker Überschuß von freiem Jod ($J_2 + KJ$) zugesetzt, so wurde zur Messung der Rk-gschw. nicht dieses, sondern das unzersetzte Jodat nach Forster[1] titriert. Der Einfluß der JO_3'- und $H^{\cdot}$-Ionen blieb unverändert, die Trijodionen beschleunigten die Gschw. ungefähr proportional ihrer Konz. Messungen bei 14 und 37° ergaben einen Temp-koeffizienten von 1,4 für 10°. Direktes Sonnenlicht beschleunigt die Rk. nicht, ebensowenig der Zusatz von $K_2Cr_2O_7$; $FeSO_4$ wirkt nur in geringem Maße katalytisch. Dem Rk-mechanismus gibt Vf. die auch bei der Chloratzers. bewährte Form $2HJ + JO_3' = 2JOH + JO'$. Bei Anwesenheit von überschüssigem Jod scheint jedoch sich folgende Rk. gschw-bestimmend abzuspielen: $HJ + HJ_3 + JO_3' = HOJ + HOJ_2 + OH'$. Die Säure HOJ_2 ist allerdings nicht bekannt. (Die Gleichung ist offenbar durch einen Druckfehler entstellt, da links fünf und rechts nur drei Atome J stehen. Ref.)

Das Gleichgewicht und die Rk-gschw. in dem entsprechenden System Brom → Hypobromit → Bromat ist von Kretzschmar[2] ausführlich behandelt worden. Br_2 und $NaOH$ bilden in verd. Lsg. zunächst fast ausschließlich Hypobromit. Dessen Umwandlungsgschw. in Bromat wird durch Temp-erhöhung stark beschleunigt, da hierdurch auch die Hydrolyse und somit die Konz. der undiss. $HBrO$ vermehrt wird. Dementsprechend erhöht eine gesteigerte Alkalität die Stabilität des Hypobromits. In sehr konz. $NaOH$ tritt jedoch wieder eine raschere Zers. ein, da dann vermutlich die Rk.

$$3NaOBr = NaO_3Br + 2NaBr$$

eintritt, die, wie besondere Versuche zeigen, ohne O-Entw. vor sich geht. Ist die Lsg. sehr schwach alkalisch oder schwach sauer, so ist das Hypobromit sehr unbeständig. Wie Förster und Jorre[3] für die Chloratbildung nachgewiesen haben, tritt dann

1) J. Physic. Chem. 7. 640, 1103.

2) Z. Elch. 10. 789.

3) J. pr. Chem. 59. 53.

die Rk. $NaOBr + 2HOBr = NaBrO_3 + 2HBr$ ein; doch ist zu bemerken, daß dieselbe beim Brom viel rascher verläuft als beim Chlor. Um ihre Gschw. qualitativ zu messen, wurde reine HOBr aus HgO und Bromwasser dargestellt, durch Destillation im Vakuum gereinigt, zu bestimmten Anteilen mit NaOH neutralisiert und die Veränderung dieser Lsgg. mit der Zeit analytisch verfolgt. Es ergab sich, daß die Rk. eine solche erster Ordnung ist, solange die Konz. der freien HOBr sich nicht wesentlich ändert, daß also die obige Rk-gleichung durch das Experiment gestützt wird. Der Zahlenwert der Gschw-konstt. beträgt bei 25° 0,25, während er nach Förster[1] für die Chloratbildung nur 0,0023 beträgt. Da nach Förster und Gyr[2] Hypojodit auch in alkalischer Lsg. nur vorübergehend existenzfähig ist, so verläuft die Jodatbildung noch schneller als die Bromatbildung. Mit steigendem Atomgewicht der Halogene wird also die Halogonatbildung außerordentlich beschleunigt. Dies hängt offenbar mit der Zunahme der treibenden Kraft zusammen (s. S. 106).

E. P. Schoch[3] bestimmte das Gleichgewicht zwischen Jod und Ferricyankalium. Die Rk.

$$2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J'$$

geht nicht vollständig vor sich. Die Theorie erfordert, daß im Gleichgewicht der Ausdruck

$$\frac{[Fe(CN)_6'''']^2 \cdot [J_2]}{[Fe(CN)_6''']^2 \cdot J'^2} = K$$

konst. ist. Die analytische Bestimmung erfolgte bei 25° in $^1/_{20}$ n.HCl-Lsg. durch Titration des freien Jods. Hierzu wurden die Lsgg. nach Einstellung des Gleichgewichtes soweit verd., daß eine Titration mit Thiosulfat keine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes hervorrief. Kontrollbestimmungen erwiesen die Anwendbarkeit dieser Methode. Es ergab sich jedoch die Formel

$$\frac{[Fe(CN)_6'''']^4 \cdot [J_2]}{[Fe(CN)_6''']^2 \cdot J'^2} = K,$$

wenn die Konz. des freien Jods nach der Jakowkinschen Formel aus dem gesamten titrierten Jod ($J_2 + J_3'$) berechnet wurde. Das Ferrocyanion wirkt also in der doppelten Potenz, als zu erwarten ist. Dieselbe Abnormität zeigte sich bei Messungen des Oxydationspotentials π einer Pt-Elektrode in der gemeinsamen Lsg. von Ferro- und Ferricyanid und $^1/_{20}$ n. HCl. In dieser galt nämlich die Formel

$$\pi = A + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6''']}{[Fe(CN)_6'''']^2},$$

1) J. pr. Chem. 63. 141.

2) Z. Elch. 9. 215.

3) J. Am. Chem. Soc. 26. 1422.

während nur in neutralen verd. Lsgg. die Peterssche Formel, in der Ferro- und Ferricyanionen in derselben Potenz eintreten, bestätigt wurde.

Dieselbe Rk. war vom kinetischen Standpunkte im Vorjahre von Donnan und le Rossignol[1] studiert worden. Aus Gschwmessungen hatten diese Autoren geschlossen, daß die Rk. zwischen den abdiss. Ferro- und Ferriionen stattfindet, gemäß der Gleichung

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3J' \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + J_3'.$$

E. Berger maß die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemisches von $NaNO_2$ und NH_4Cl in wäss. Lsg. bei versch. Konzz. und Tempp.[2] durch volumetrische Bestimmung des entw. Stickstoffs. Die Gschw. wächst stark mit der Temp. Oberhalb einer Konz. von 50 g $NaNO_2$ im Liter steigt die Rk-Isotherme (Konz. — Abszisse, entw. Gas pro Minute — Ordinate) linear, unterhalb dieses Punktes ist sie konvex gegen die Achse. Vf. schließt hieraus, daß die Zers. an den undiss. Molekeln NH_4NO_2 und nicht an den Ionen vor sich geht. Nach Ansicht des Ref. ist die vom Vf. benutzte Methode, die Rk-gschw. bei versch. Anfangskonzz. dadurch zu vergleichen, daß er die pro Minute entwickelte Gasmenge berechnet, nicht einwandsfrei, da ja die Rk-gschw. während eines Versuches nicht konst. bleibt.

Den merkwürdigen Fall, daß eine Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur kleiner wird, beschreibt Clara C. Benson.[3] Im Vorjahre war über ihre Arbeiten über die Oxydationsgschw. von KJ durch Chromsäure bei Ggw. von Ferrosalzen berichtet worden.[4] Später fand Vfin., daß in demselben System bei 30° in der Minute weniger Jod frei gemacht wird als bei 0°. Die Erklärung dieses Paradoxons besteht in der Verminderung der katalytischen Wirksamkeit der Ferrosalze. Schließt man sich der früher entw. Ferrojodionentheorie an, so muß man annehmen, daß die Konz. der Ionen $FeJ^{\cdot}$ bei höherer Temp. geringer wird. Nach der Peroxydtheorie müßte das Peroxyd bei höherer Temp. mehr mit dem Ferrosalz und weniger mit dem Jodid reagieren.

Einige Gleichgewichte in Lösungen sind von W. Herz und G. Muhs untersucht worden, zunächst dasjenige der Rk.

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$$

im Thermostaten bei 30°.[5] Bei Ggw. von festem BiOCl und BiOOH muß das Verhältnis $\frac{KOH}{KCl}$ konst. sein. In verd. Lsgg. ist dies tat-

1) J. Lond. Chem. Soc. **83**. 703; Jahrb. **10**. 139.
2) Bull. soc. chim. (3) **31**. 662.
3) J. Phys. Chem. **8**. 110.
4) J. Phys. Chem. **7**. 356; Jahrb. **10**. 98.
5) Z. anorg. Chem. **39**. 115.

sächlich der Fall, in konz. wird die Konst. kleiner. Ähnlich verhält sich Oxybromid. Aus dem Verhältnis der entsprechenden Konstt. kann berechnet werden, daß das Oxybromid 1,16 mal lsl. ist als das Oxychlorid.

In einer zweiten Abhandlung untersuchen dieselben Vff. das Gleichgewicht

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH.$$ [1]

Dasselbe Gleichgewicht war von der entgegengesetzten Seite schon von Lovén[2] erreicht worden. Die Menge des durch Umsetzung entstandenen freien NH_3 ist gleich der doppelten Menge des gelösten Mg-Salzes. Dann fordert das Massenwirkungsgesetz die Konstanz des Ausdrucks $\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]}$. Der Versuch ergab befriedigende Übereinstimmung zwischen 0,7 und 0,175 n. NH_4Cl-Lsg., und zwar $K = 0,15$. Bei Anwendung von NH_4NO_3 war die Konstanz weniger gut.

Über das Gleichgewicht zwischen Salzen und Schmelzflüssen liegt eine Abhandlung von E. Brunner vor.[3] Vf. geht von der Anschauung aus, daß das spez. Vol. der Schmelze eines Gemisches von z. B. KCl und Na_2CO_3 sich dann additiv aus den spez. Vol. der beiden Komponenten zusammensetzt, wenn die beiden Salze unverändert in der Schmelze vorhanden sind. Ist dagegen vollständige Umsetzung eingetreten, so muß das spez. Vol. der Schmelze aus den entsprechenden Werten von NaCl und K_2CO_3 zu berechnen sein. Tatsächlich besitzt die Schmelze eine Dichte, die in der Mitte zwischen diesen beiden Werten liegt und es kann nach der Mischungsregel berechnet werden, welcher Anteil der Salze sich umgesetzt hat. Zur Bestimmung der Dichte wurde der Auftrieb benutzt, und die Salze im elektrischen Wid-ofen geschmolzen. Es wurden zunächst die Dichten der vier Salze bei versch. Tempp. bestimmt, sie nehmen stets linear mit dieser ab. In der folgenden Tabelle ist $t' = \frac{t - 900}{1000}$ zu setzen.

Salz	*s*	Salz	*s*
KCl	$1,450 - 0,57\,t'$	K_2CO_3	$1,900 - 0,40\,t'$
NaCl	$1,5000 - 0,54\,t'$	Na_2CO_3	$1,9445 - 0,40\,t'$
KBr	$1,991 - 0,80\,t'$	Li_2CO_3	$1,765 - 0,34\,t'$
NaBr	$2,2125 - 0,80\,t'$	Na_2SO_4	$2,065 - 0,45\,t'$
LiCl	$1,375 - 0,43\,t'$	Li_2SO_4	$1,981 - 0,39\,t'$
LiBr	$2,3 - 0,7\,t'$		

1) Z. anorg. Chem. 38. 138. 2) Ib. 11. 404. 3) Ib. 38. 350.

Ist nun v_1, v_2, v_3, v_4 das spez. Vol. der vier Salze MR, M'R, MR', M'R' und ist im Gemisch von 1 Äqu. MR und 1 Äqu. M'R' der Bruchteil x umgesetzt, so berechnet sich x aus dem experimentell bestimmten spez. Vol. v der Schmelze zu $x = \frac{v_1 + v_4 - 2v}{v_1 + v_4 - v_2 + v_3}$, unter der Voraussetzung, daß keine sekundäre Vol-änderung beim Mischen eintritt. Auf diese Weise ergab sich für das Gleichgewicht K, Na — Cl, CO_3 etwa halber Umsatz, wenn man von äqu. Mengen $NaCl + \frac{1}{2} K_2CO_3$ oder $KCl + \frac{1}{2} Na_2CO_3$ ausgeht. Dadurch ist die von **Ostwald** früher benutzte kalorimetrische Methode zur Gleichgewichtsbestimmung in Schmelzen widerlegt, da von ihm nur ein Umsatz von 13,2 % NaCl gefunden worden war. Die folgende Tabelle enthält die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen der betreffenden Salzpaare

	K, Na — Br, CO_3		K, Li — Cl, CO_3	
800°	44,1 %	$NaBr + \frac{1}{2} K_2CO_3$.	35,9 %	$LiCl + \frac{1}{2} K_2CO_2$.
900°	47,2 „		35,5 „	
1000°	50,0 „		38,7 „	
	Na, Li — Cl, CO_3		Na, Li — Cl, SO_4	
800°	42,8 %	$LiCl + \frac{1}{2} Na_2CO_3$.	34 %	$LiCl + \frac{1}{2} Na_2SO_4$.
900°	44,0 „		37 „	
1000°	44,8 „		38 „	

Den Zahlen kommt natürlich nur angenäherte Gültigkeit zu.

Über den Gleichgewichtszustand in Schmelzen handelt eine Reihe von Mitteilungen von **R. Kremann**. Die erste: Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und den Dissoziationsgrad in der Schmelze[1] gibt die Theorie dieser Erscheinungen. Die Schmelztempp. eines Gemenges zweier Stoffe lassen sich in erster Annäherung durch zwei Gerade AB und BC darstellen, die sich im eutektischen Punkte C schneiden. Bilden die beiden Stoffe eine Verb., so hat diese einen maximalen Schmelzpunkt D und das System hat zwei eutektische Punkte C_1 und C_2. Tatsächlich wird jedoch in vielen experimentellen Fällen kein scharfer Knickpunkt D, sondern eine abgeflachte Kurve zwischen C_1 und C_2 gefunden. Dies tritt dann ein, wenn die Verb. sich in einem Diss-gleichgewicht mit ihren Komponenten innerhalb der Schmelze befindet. Aus der Krümmung der Kurve $C_1 C_2$ kann der Diss-grad der Schmelze berechnet werden. Zwischen der Verb. AB und den Bestandteilen A und B besteht die Massenwirkungsgleichung $A \cdot B = K \cdot AB$. Fügt man zu dem

1) Wien. Akad. Ber. **113**. Abt. IIb, Juli 1904.

Gemisch, das A und B in stöchiometrischem Verhältnis enthält und bei geringer Diss. den maximalen Schmelzpunkt besitzt, eine Komponente A hinzu, so wird der Schmelzpunkt erniedrigt, gleichzeitig verschiebt sich aber das Gleichgewicht derart, daß ein Teil des hinzugesetzten A unter Bildung von AB verbraucht wird. Daher ist der Zuwachs von A und dementsprechend auch die Schmelzpunktserniedrigung kleiner als der zugesetzten Menge nach zu erwarten ist. Kennt man die mol. Schmelzpunktserniedrigung der Verb. AB, so kann man aus der Form der erhaltenen Schmelzpunktskurven den Diss-grad und die Gleichgewichtskonst. der Schmelze berechnen. Diese Theorie wurde zunächst an den Gemischen von Anilin—Phenol bestätigt. Die mol. Schmelzpunktserniedrigung sollte durch den Zusatz indifferenter Stoffe bestimmt werden. In größerer Konz. wirken diese jedoch als Lsg-mittel, die nach Maßgabe ihrer Dielektrizitätskonst. den Diss-grad vermehren. Deshalb mußte die molekulare Schmelzpunktserniedrigung aus der Schmelzwärme mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung berechnet werden. Dann gelang es, den Diss-grad der Verbb. Phenol—Anilin, Phenol—Pikrinsäure und Phenol—Nitrosodimethylanilin zu 20%, 27% und 15% bei ihren Schmelzpunkten zu bestimmen.

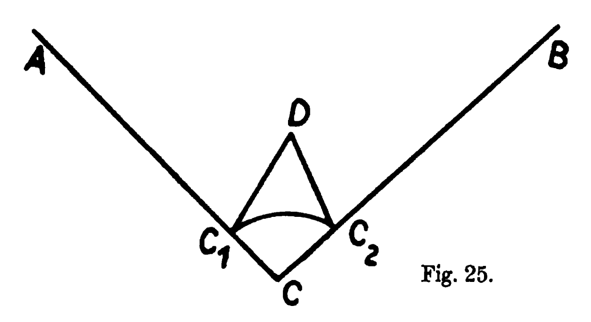


Fig. 25.

In einer zweiten Mitteilung behandelt derselbe Vf. den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.[1] Im Gleichgewicht zwischen Naphthalin oder Anilin und versch. Polynitroverbb. des Benzols, Toluols und Phenols steigt die Neigung zur Bildung additioneller Verbb. mit zunehmender Anzahl der Nitrogruppen. Den Trinitroderivaten kommt ein viel größerer Teil der Schmelzpunktskurve zu als den Dinitroderivaten; diese haben ein viel abgeflachteres Maximum als jene. Einen interessanten Fall bietet das Gleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Naphthalin, nämlich den einer weitgehend diss. Verb., deren Schmelzpunktskurve eine Gerade darstellt, die die beiden eutektischen Punkte verbindet, gerade als ob die beiden Körper isomorph wären.

1) Wien. Akad. Ber. **113**. Abt. IIb, Juli 1904.

In einer dritten Abhandlung über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins[1] wird gezeigt, daß sich die Bestimmung der Schmelzpunktskurve ganz allgemein zum Nachweis von additionellen Verbb. eignet. Wie Sackur im Anschluß an den Kremannschen Vortrag auf der Breslauer Naturforscherversammlung 1904 hervorhob, bestehen auch in den Schmelzen von Metalllegierungen Diss-gleichgewichte.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie sind auch in diesem Jahre eine größere Anzahl von dynamischen Studien zu verzeichnen. Hier sind zunächst die Arbeiten von H. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern zu erwähnen. Gemeinsam mit K. Ingebrechtsen wurde die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenide[2] untersucht. Die Rk.

$$RNO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = RNH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4$$

müßte eine solche 10. Ordnung sein, doch ist ein solch verwickelter Rk-mechanismus von vornherein unwahrscheinlich. Tatsächlich ergab sich bei Konstanthaltung der Säurekonz. ein bimol. Verlauf, etwa entsprechend der Gleichung

$$RNO_2 + SnCl_2 + 2HCl = RNO + H_2O + SnCl_4.$$

Diese primäre Bildung von Nitrosokörpern ist auch von Haber für die elektrolytische Reduktion nachgewiesen worden; ferner zeigen direkte Versuche, daß die weitere Reduktion der Nitrosoverbb. durch $SnCl_2$ unmeßbar rasch verläuft. Bei Variation der Säurekonz. zeigt sich jedoch eine Proportionalität der Gschw. mit dieser und nicht mit ihrer zweiten Potenz, wie nach der obigen Gleichung zu erwarten wäre. Nun hat Young[3] gefunden, daß $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg. komplexe Anionen $SnCl_3'$ und $SnCl_4''$ bildet. Die Konz. der $SnCl_3'$ ist proportional der Konz. der $SnCl_2$ und der freien Säure; die gefundene Rk-gschw. wird also dadurch erklärt, daß diese Anionen $SnCl_3'$ die reduzierende Wirkung ausüben, gemäß der Gleichung

$$RNO_2 + SnCl_3H = RNO + SnCl_3OH.$$

$SnBr_2$ reduziert etwa achtmal so rasch, wie $SnCl_2$; einerseits kann die wahre Oxydationsgschw. des Ions $SnBr_3'$ größer als die des $SnCl_3'$, andrerseits kann dieser Unterschied durch die Verschiedenheit der Komplexkonstt. bedingt sein. Die Versuche wurden mit Nitrobenzolsulfosäuren, -anilinen, -toluidinen und -phenolen bei 25°, 35° und 45° ausgeführt; der Temp-koeffizient betrug ziemlich

1) Wien. Akad. Ber. **113**. Abt. IIb, Juli 1904.
2) Z. physik. Chem. **48**. 435. 3) J. Am. Chem. Soc. **23**. 21.

genau 2 für 10°. Wahrscheinlich treten die positiven Ionen der Nitrobasen in die Rk. ein. Einführung der Methylgruppe ruft eine Verlangsamung der Rk-gschw. hervor.

Die Reaktionskinetik der Nitrierung wurde ebenfalls im Goldschmidtschen Laboratorium von Haavard Martinsen untersucht.[1] Die Nitrierung des Nitrobenzols und seiner Homologen in konz. H_2SO_4 ist eine Rk. zweiter Ordnung; die Gschw. ist ein Maximum in einer Säure von 0,7 Mol % H_2O, sie wächst bei Einführung einer Methylgruppe in das Nitrobenzolmolekül und nimmt ab bei Einführung einer Carboxyl- oder Nitrogruppe. Die Nitrierung von Phenol verläuft autokatalytisch, ihre Gschw. wird durch alle Stoffe, die mit der HNO_3 ein gemeinsames Ion besitzen, beschleunigt, besonders auch durch salpetrige Säure, ein Umstand, der die Autokatalyse erklärt. Ähnlich wie Phenol verhält sich p-Kresol.

Der Ersatz einer Nitrogruppe durch Oxyalkyl wurde von A. Steger[2] dynamisch verfolgt. Die Rk.

$$C_6H_4(NO_2)_2 + NaOAlk = C_6H_4NO_2 \cdot OAlk + NaNO_2$$

verläuft, wie zu erwarten, bimol. p-Dinitrobenzol wird schneller zersetzt als die isomere o-Verb., ebenso reagiert Na-Äthylat rascher als Methylat. Eine Verd. des Systems übt keinen Einfluß auf die Schnelligkeit der Umsetzung aus. Der Einfluß der Temp. ist normal, bei dem Paraisomeren etwas größer als bei dem Orthoisomeren.

Der Einfluß des Wassers auf diese Reaktion ist nach Lobry de Bruyn und A. Steger[3] in Äthylalkohol ein verlangsamender, doch lassen sich bis zu einem Gehalt von 50 % H_2O, der Grenze, bis zu welcher die Versuche wegen der abnehmenden Lsl. des Nitrobenzols ausgedehnt werden konnten, gute Konstt. ausrechnen. Der Zahlenwert von k nimmt in Äthylalkohol von 100 % bis 50 % von 0,0260 auf 0,0104 ab, in Methylalkohol wächst er von 0,0169 auf 0,0249. Um einen stetigen Übergang von 100proz. Alkohol zu reinem Wasser zu erzielen, untersuchten dieselben Vff. die Geschwindigkeit der Ätherbildung von Jodmethyl[4], das auch in H_2O noch eine beträchtliche Lsl. besitzt. Die Konst. k der Rk. $CH_3J + NaOC_2H_5$ sinkt von absolutem Alkohol zu Wasser von 0,189 auf 0,0040, die der Rk. $CH_3J + NaOCH_3$ steigt zunächst von 0,032 auf 0,0435 (70 % Alkohol) und sinkt dann auf denselben Wert 0,0040 in reinem Wasser. Ganz dieselben Unterschiede zeigen sich bei der Oxyalkylierung von Jodäthyl, bei dem sich allerdings die Versuche in reinem Wasser wegen der Slsl. nicht ausführen lassen.

1) Z. physik. Chem. **50**. 385.
2) Ib. **49**. 329. 3) Ib. **49**. 333. 4) Ib. **49**. 336.

Zur Ergänzung dieser Untersuchungen hat P. K. Lulofs die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitroderivaten des Benzols untersucht.[1] Auch diese Rkk. gehorchen der Formel zweiter Ordnung. Alle drei Halogene werden glatt gegen Oxyalkyl ausgetauscht, und zwar Cl am schnellsten, J am langsamsten; die Rk-konstt. wachsen mit der Abnahme der Konz.

Lobry de Bruyn und S. Tijmstra halten die Ätherbildung aus Halogenalkyl und Alkoholat für eine Ionenreaktion.[2] Allerdings müßte der Diss-grad der beteiligten Stoffe sehr klein sein, da Steger z. B. für Lsgg. von CH_3J und C_2H_5J in Alkohol keine elektrische Leitf. beobachten konnte. Die Nefsche Theorie, daß die Ätherbildung auf intermediärer Bildung einer zweiwertigen Kohlenstoffverb. beruht (z. B. $CH_3J \rightarrow CH_2 + HJ$ usw.), ist falsch, denn dann müßte ein monomol. Rk-verlauf gefunden werden. Die Unterschiede in der Gschw. der einzelnen Homologen sind wahrscheinlich auf ihren versch. Diss-grad zurückzuführen. Das von allen Autoren, auch schon von Conrad, Hecht und Brückner[3] gefundene Ansteigen der Konstt. mit der Verd. beruht auf der Vergrößerung der Diss. Besondere Versuche zeigten, daß der Zusatz von Äther zum Rk-gemisch die Größe der Gschw-konstt. nicht verändert, während NaJ dieselbe infolge des isohydrischen Einflusses verringert. Allerdings ist es, wie schon Drucker[4] hervorgehoben hat, auffallend, daß die Konstt. während einer und derselben Versuchsreihe konst. bleiben und nicht ebenfalls mit der Verd. ansteigen. Doch hebt vielleicht die Entstehung des Halogennatriums die der Verd. entsprechende Vermehrung des Diss-grades auf.

Aueh Kath. Alice Burke und Fr. G. Donnan beschäftigen sich mit der chemischen Dynamik der Alkyljodide[5] und wenden sich gegen die Nefsche Theorie. Sie selbst studieren die Rk. zwischen Alkyljodiden und $AgNO_3$ in alkoholischer Lsg. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurde das Rk-gemisch mit einem gemessenen Vol. Rhodanammonium versetzt und der Überschuß zurücktitriert. Die Rk-gschw. der einzelnen Jodide nimmt in folgender Reihe ab: Isopropyl-, Äthyl-, n. Propyl-, Methyl-, n. Butyl-, Isoamyl- und Isobutyljodid. Die Reihenfolge ist nicht dieselbe wie bei anderen Rkk.; es läßt sich daher keine allgemeine Gesetzmäßigkeit aufstellen. Für

1) Z. physik. Chem. **49**. 341.
2) Ib. **50**. 436. 3) Ib. **5**. 289. 4) Ref. Ib. **42**. 246.
5) J. Lond. Chem. Soc. **85**. 555.

jede einzelne Versuchsreihe ergibt sich ein konst. Gschw-koeffizient nach der bimol. Formel, dagegen ist dessen absoluter Wert von der Anfangskonz. c abhängig. Bei Anwendung äqu. Mengen gilt etwa $k = Kc^{0,53}$; die Ursache dieser auffallenden Beziehung konnte nicht aufgedeckt werden. In Methylalkohol ist die Gschw-konst. etwa doppelt so groß wie in Äthylalkohol, die Reihenfolge der einzelnen Alkyljodide dieselbe. Dies gilt auch mit Ausnahme des Methyljodids für die Gschw., mit der diese Jodide in alkoholischer Lsg. bei Ggw. von Luft und Licht Jod ausscheiden.

Stefan Bugarszky behandelt die Reaktion zwischen Brom und Acetaldehyd in wäss. Lsg.[1] Sie verläuft mit gut meßbarer Gschw. nach der Gleichung

$$C_2H_4O + Br_2 + H_2O = 2HBr + C_2H_4O_2$$

und nimmt dementsprechend einen bimol. Verlauf. Das freie Br_2 wurde jodometrisch, der gebildete HBr nach Volhard titriert, beide waren einander äqu. In konz. Lsgg., und zwar schon von 0,1 n. an, nehmen die nach dem einfachen Schema berechneten Konstt. während der Dauer eines Versuches ab. Die Ursache ist die Bildung komplexer Ionen Br_3'. Bringt man eine dementsprechende Korrektion an, so erhält man wieder gute Konstt. Versuche bei 0°, 10°, 20° und 25° zeigen, daß der Temp-koeffizient nicht konst. ist, sondern die Gschw-konst. der Gleichung $\log k = at - b$ gehorcht. Die Zahlenwerte sind $a = 0{,}04068$, $b = 0{,}9257$. Der absolute Wert der Gschw-konstt. ist bei 25° $k = 1{,}205$.

Otto Dimroth verfolgte die Umwandlung des 1·Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-karbonsäuremethylesters in seine isomere Ketoform.[2] In einer Lsg. von $KJ + KJO_3$ setzt ein Äqu. der Enolform ein Atom J in Freiheit, welches mit Thiosulfat titriert werden kann. Auf diese Weise gelingt es zum ersten Male, die Gschw. einer desmotropen Umlagerung exakt zu messen. Dieselbe verläuft vollständig in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, in Alkohol, Methylalkohol und Wasser tritt dagegen ein Gleichgewichtszustand ein. Der Rk-verlauf ist der der ersten Ordnung, die Gschw-konst. ist stark vom Lsgs-mittel abhängig, wie die folgende Tabelle (25°) (S. 120 oben) zeigt.

Die Rk-gschw. wächst also umgekehrt wie das Diss-vermögen; (außerdem zeigt sich ein Parallelismus zwischen der Gschw-konst. und der Gleichgewichtskonst. bez. der treibenden Kraft). Für den Mechanismus der Ketisierung kommen zwei Auffassungen in Betracht: Erstens

1) Z. physik. Chem. **48**. 63. 2) Lieb. Ann. **335**. 1.

Lösungsmittel	k	Temp-koeffizient für 10°	Dielektrizitäts-konst. für 18°
Wasser	0,000023	4,6	81,7
Methylalkohol . .	0,0053	—	32,5
Äthylalkohol . .	0,0102	4,5	21,7
Aceton	0,0527	—	20,7
Äther	0,13	—	4,36
Chloroform . . .	0,27	5,3	4,95

kann diese auf einer intermediären Wasseraddition an die Kohlenstoffdoppelbildung beruhen. Dies ist aber unwahrscheinlich, weil die Rk. in H_2O am langsamsten verläuft. Zweitens kann die elektrolytische Diss. des sauren Enolesters maßgebend sein. Es ergab sich durch Veränderung der Konz. und Zusatz von Enolesternatriumsalz, daß die Umwandlungsgschw. der Konz. des undiss. Teiles des Enolesters proportional ist. Diese erleidet also die Umlagerung und die Loslösung des H vom O hat mit der Ionendiss. nichts zu tun.

Gegen diesen Schluß erhebt H. Goldschmidt Einwendungen.[1] In Übereinstimmung mit Wegscheider[2] wird gezeigt, daß man bei Elektrolyten niemals durch Gschw-messungen zeigen kann, ob die Ionen oder der undiss. Anteil reagieren, da zwischen beiden Proportionalität besteht. Wandeln sich die Ionen als solche um, so enthält die experimentell bestimmte Gschw-konst. auch die Affinitätskonst. des Enolesters als Faktor. Dimroth[3] erkennt die Berechtigung dieses Einwurfes an, hält aber aus chem. Gründen seine Annahme, daß die Umlagerung an den undiss. Molekeln stattfindet, für die wahrscheinlichere.

Ch. E. Fawsitt hatte früher die Zers. von Harnstoff in saurer Lsg. dynamisch untersucht.[4] Ganz ähnlich wie dieser zersetzt sich auch Methylcarbamid nach der Gleichung

$$CONH_2NHCH_3 + 2HCl + H_2O = CO_2 + NH_4Cl + NH_2 \cdot CH_3HCl$$

um.[5] Die Gschw. folgt bei 97,8 und 98,2° derselben monomol. Gleichung wie die des Carbamids. Der Mechanismus der Rk. besteht daher ebenfalls in der Umwandlung des freien, hydrolytisch abgespaltenen Methylcarbamids in Methylcyanat und dessen Zers. durch die Säure. Die Gschw-konst. ist ziemlich genau einhalbmal so groß wie die des Harnstoffs. Eine direkte Verseifung des Methylcarbamids findet nur in konz. NaOH und KOH statt.

1) Z. Elch. **11.** 5 (1905).
2) Z. physik. Chem. **35.** 518.
3) Z. Elch. **11.** 137.
4) Z. physik. Chem. **41.** 601; Jahrb. **9.** 122.
5) J. Lond. Chem. Soc. **85.** 1581.

A. Skrabal verdanken wir eine ausführliche Untersuchung der Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion.[1] Manganosalz wirkt katalytisch auf die Oxydation der Oxalsäure durch $KMnO_4$. Hieraus kann geschlossen werden, daß es eine mittlere Oxydationsstufe des Mn gibt, die die Oxalsäure rascher oxydiert als das Permanganat. Nach Luther muß diese dann so beschaffen sein, daß sie freiwillig in die niedere und die höhere ($Mn^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) zerfällt. Dieser Eigenschaft genügte das Manganiion, und es wurde daher zunächst die Oxydation von Oxalsäure durch Manganiion untersucht. Zu diesem Zwecke wurden äqu. Mengen von $MnSO_4$ und $KMnO_4$ mit freier Oxalsäure versetzt und der Rk-verlauf durch Titration von Proben mit Jodkalium und Thiosulfat bestimmt. Der Verbrauch von letzterem entsprach der jeweilig vorhandenen Menge von Manganiionen. Die Rk. ist, wie auch schon Harcourt und Esson[2] gefunden haben, eine solche erster Ordnung. Während der ganzen Rk. besitzt die Lsg. einen braunen Farbton, der allmählich in farblos übergeht. Daraus folgt, daß in ihr das komplexe Manganioxalat vorhanden ist und die untersuchte Rk. in die beiden Stufen

$$Mn(OH)_2 + C_2O_4H_2 + KMnO_4 \rightarrow Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2$$

(praktisch momentan)

und $Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2 \rightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ (meßbar langsam)

zu zerlegen ist. Zusatz von verd. Säure beschleunigt diese Zers. entsprechend deren $H^{\cdot}$-Ionengehalt; konz. Säuren wirken jedoch dann hemmend, wenn sie, wie z. B. Essig- und Phosphorsäure, mit dem dreiwertigen Mangan komplexe oder schwach diss. Salze bilden. Gleichzeitig verändern konz. Säuren die Ordnung der Rk. $H^{\cdot}$-Ionen bewirken nämlich eine Erhöhung der $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonz., diese sind aber in höherer Konz. nicht beständig, sondern zerfallen in Manganoionen und Superoxyd.

Die oben formulierte monomol. Rk. geht ihrerseits wieder in zwei Stufen vor sich, nämlich

$$Mn(OH)_3C_2O_4H_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \quad (a),$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \rightarrow CO_2 + Mn(OH)_2 \quad (b).$$

Da das Gleichgewicht von (a) fast ganz auf der linken Seite der Gleichung liegt, so kann die Gesamtrk. nur dann den Gesetzen einer irreversiblen monomol. folgen, wenn die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen mit konst. großer Gschw. weggefangen werden. Demzufolge muß (b) rasch gegen (a) verlaufen.

1) Z. anorg. Chem. **42**. 1.

2) Phil. Transactions **156**. 193 (1866).

Die Rk. zwischen Permanganat und Oxalsäure bei Abwesenheit von Manganosalz verläuft zunächst sehr langsam, bis sich merkliche Mengen von diesem gebildet haben. Dann tritt Manganisalzbildung ein, und während dieser Zeit wird die Oxydationsgschw. infolge sog. Induktion sehr groß. Erst nach Ablauf dieser Induktionsperiode tritt der regelmäßige monomol. Verlauf ein, der, wie gezeigt wurde, auf der langsamen Diss. des Maganioxalsäurekomplexes beruht. Mangansuperoxyd verhält sich gegen Oxalsäure wie Permanganat.

Gasreaktionen. — Im Mittelpunkte des Interesses stehen nach wie vor die Rkk., welche technische Bedeutung besitzen, besonders die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff. Die Abhandlung von F. Lepel[1] bringt im wesentlichen nur technische Einzelheiten und wird daher an anderer Stelle besprochen werden. Dagegen sei hier vor allem auf die Untersuchung von W. Nernst[2] hingewiesen.

Luft wurde mit bekannter Gschw. durch ein mit starkem Wechselstrom geheiztes Iridiumrohr (13 und 16 cm lang) geleitet; hinter diesem befand sich ein Kapillarrohr, in welchem der Temp-abfall bei großer Strömungsgschw. möglichst rasch erfolgte. Die analytische Bestimmung des gebildeten Stickoxyds erfolgte nach der Lungeschen Methode durch Oxydation zu NO_2, Absorption in Schwefelsäure und Schütteln derselben mit Hg. Das Gleichgewicht ist als erreicht zu betrachten, wenn der Proz-gehalt der Gase an NO von der Strömungsgschw. unabhängig ist. Dies war der Fall, und die Gleichgewichtskonz. des NO wurde bei 1760° C zu 0,64 Vol-proz. und bei 1922° zu 0,97 Vol-proz. bestimmt. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme zu 45600 cal in Übereinstimmung mit der thermochem. gewonnenen Zahl von 43200 cal. In einem Pt-Ofen bei niedriger Temp. wurde das Gleichgewicht nicht erreicht, jedoch nach der auch von Sand benutzten Methode die Gleichgewichtskonst. aus der Gschw-konst. der beiden entgegengesetzten Rkk. — Bildung und Zerfall des NO — bestimmt. Auf diese Weise wird die Gleichgewichtskonz. des NO bei 1538° zu 0,37 Vol-proz. berechnet. Bunsen hatte Versuche über die Bildung von NO in der Knallgasexplosion in Gemischen von H_2 und Luft ausgeführt. Die Rk-temp. kann schätzungsweise aus dem Druck berechnet werden, der im Augenblick der Explosion herrscht. Nur bei sehr hohen Tempp. scheint die Rk. momentan

1) Ber. 37. 3470.
2) Gött. Nachrichten 1904. S. 261.

zum Gleichgewicht zu führen. Bei 3200° (absolut) scheint die Gleichgewichtskonz. 5 % NO zu betragen. Über die Bildungsgschw. des NO läßt sich ebenfalls schätzungsweise folgende Tabelle für die Zeit aufstellen, in welcher in Luft von Atmosphärendruck sich die Hälfte des möglichen Stickoxyds bildet:

Temp.	Sekunden
1200° C.	sehr lange
1538° „	97
1737° „	3,5
2600° „	ca. 0,018

Mit Hilfe der bei 2200° (abs.) bestimmten Gleichgewichtskonz. (0,99 Vol-proz.) und der Rk-wärme kann man die Gleichgewichtskonz. x für versch. Tempp. berechnen. Folgende Tabelle gibt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung:

T (abs.)	x beob.	x ber.
1811	0,37	0,35
2033	0,64	0,67
2115	0,97	0,98
3200	ca. 5	4,4

Im Vorjahre hatte O. Hahn das Wassergasgleichgewicht[1] $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ untersucht und bis 1100° befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstt. und der nach einer von ihm aufgestellten Formel berechneten gefunden. Die Abweichungen bei höherer Temp. hatte er durch Diss. der CO_2 zu erklären versucht. Neuere Versuche zeigten ihm jedoch, daß diese nicht beträchtlich ist.[2] Dagegen erhielt er bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, wenn er auf Vorschlag von E. Baur zur Berechnung an Stelle der Mallardschen mittleren Mol-wärme die von Le Chatelier bei den jeweiligen Tempp. bestimmten Wärmen benutzte; dann sind die Abweichungen bis 1200° geringfügig und auch bei 1400° um 50 % kleiner als nach der früheren Rechnung.

Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen ist Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung von F. Haber und F. Richardt.[3] Die Vff. legen sich zunächst die Frage vor, ob im innern Kegel der Bunsenflamme das Wassergasgleichgewicht erreicht wird. Es zeigt sich, daß dies der Fall ist und daß dasselbe bei der

1) Z. physik. Chem. **44**. 513; Jahrb. **10**. 111, 127.
2) Z. physik. Chem. **48**. 735. 3) Z. anorg. Chem. **38**. 5.

Abkühlung des Gasgemisches nicht merklich verschoben wird. Dadurch wird es möglich, aus der analytisch bestimmbaren Zus. mit Hilfe der bekannten Rk-isochoren des Wassergasgleichgewichts die Temp. des Flammenkegels zu berechnen. Der Flammenkegel selbst stellt eine stehende Explosionswelle dar, deren Fortpflanzungsgschw. nach rückwärts durch die Gaszufuhr gerade aufgehoben wird. In ihm tritt die Gleichgewichtseinstellung momentan ein, während die Verschiebung des Gleichgewichts in der äußeren Zone trotz der noch immer sehr hohen Temp. auffälligerweise langsam verläuft. Das grüne Licht des Innenkegels ist nicht durch seine soviel höhere Temp. zu erklären, sondern als Luminiszenzerscheinung aufzufassen, die die Wassergasrk. begleitet. Die Gleichgewichtskonstt. wurden den Messungen von Hahn[1] entnommen, das zur Analyse bestimmte Gasgemisch der nach Art eines Teclu-Brenners gespaltenen Flamme durch kapillare Röhrchen an verschiedenen Stellen entzogen und in ihm das Verhältnis $\frac{H_2O}{CO_2}$ in bekannter Weise bestimmt. Gleichzeitig wurde die Temp. mit einem eingeführten Thermoelement gemessen und ferner aus der bekannten Zus. des unverbrannten Gases, der Verbrennungswärme und der spez. Wärme berechnet. Der letzteren Methode kommt jedoch keine große Genauigkeit zu.

Die tabellarische Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse, die sich zwischen 1250 und 1660° erstrecken, zeigt, daß die aus dem Gleichgewicht berechnete Temp. die thermometrisch gefundene im Mittel um nur 20°, die kalorimetrisch berechnete die letztere um etwa 25° übersteigt. Ob diese Abweichungen im Wesen der Sache begründet sind oder auf der Fehlerhaftigkeit der zur Berechnung benutzten Größen beruht, kann noch nicht entschieden werden.

W. A. Bone und W. E. Stockings untersuchen die langsame Verbrennung des Äthans durch Sauerstoff[2], und zwar 1. in Glasgefäßen bei 250 bis 400° und Drucken von 1,75 bis 2,33 Atm. und 2. bei vermindertem Druck und 400 bis 500° in Berührung mit porösem Porzellan. Die Rk-gschw. ist am größten, wenn Äthan und Sauerstoff in äquimol. Verhältnis stehen. (Daraus folgt, daß die Rk. bimol. verläuft. Ref.) Doch reagieren Gemische von 2 Mol Äthan und 1 Mol O_2 nur wenig langsamer. Methan wird stets langsamer oxydiert als Äthan. Reicht die zugeführtr O_2-Menge nicht zur vollständigen Verbrennung aus, so wird nicht alles Äthan zersetzt; es

1) Z. physik. Chem. **44**. 513; Jahrb. **10**. 111.

2) J. Chem. Soc. **85**. 693.

findet keine Absch. von C oder Bildung von H_2 statt. Die Rk. verläuft stufenweise; zunächst entsteht Acetaldehyd und Wasserdampf, dann Formaldehyd, CO und Wasserdampf. Die Oxydation des Formaldehyds geht schließlich nach den folgenden beiden Gleichungen vor sich:

1. $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$ und 2. $2CH_2O + O_2 = 2CO + 2H_2O$.

Sekundäre Rkk. können durch rein thermische Zerss. der Aldehyde entstehen; Äthylalkohol tritt niemals in wahrnehmbarer Menge auf. Wie nämlich Kontrollversuche zeigen, findet seine Oxydation viel rascher statt als die des Äthans.

Der Zerfall der beiden Dichloräthane ist von H. Biltz und E. Küppers untersucht worden.[1] Gasdichtebestimmungen nach dem Verdrängungsverfahren zeigten, daß sich sowohl Äthylenchlorid wie Äthylidenchlorid oberhalb 300° spalten und daß ihre Diss-gschw. meßbar ist. Die genaue Bestimmung der Gasdichte erfolgte nach der Dumasschen Methode mit der Veränderung, daß die Kölbchen nicht gewogen, sondern in ihrem Inhalt der Cl-Gehalt durch Wägung als AgCl bestimmt wurde.

Geschwindigkeitsmessungen in einem V. Meyerschen App. ergaben für Äthylidenchlorid einen monomol. Verlauf. Doch weichen die Zahlenwerte der Konstt. bei versch. Versuchsreihen erheblich voneinander ab. Daraus kann geschlossen werden, daß die Glaswand einen katalytischen Einfluß ausübt. Dieser wird dadurch bewiesen, daß in einem App. überhaupt keine Zers. eintrat. Andererseits stieg in anderen Fällen die Gschw. der Zers., wenn die Oberfläche durch hineingelegte Glasröhren vergrößert wurde. Der monomol. Rk-verlauf ist nicht beweisend für den Rk-mechanismus, sondern kann durch die Diffusion zur Katalysatoroberfläche erklärt werden. Unterhalb 400° nehmen die K-Werte sehr stark ab, wahrscheinlich weil die Zers. nicht vollständig verläuft. Dasselbe ist bei Äthylenchlorid bei allen Tempp. zwischen 300 und 450° der Fall; oberhalb 450° ist die Gschw. zu groß, um messend verfolgt werden zu können. Das Gleichgewicht selbst konnte jedoch nicht aufgeklärt werden, ebensowenig die Natur und die Eigenschaften des Katalysators.

Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System. — Die schon im vorigen Jahrbuch[2] erwähnte Auffassung von Nernst und Bodenstein, daß die Rk-gschww. im heterogenen System häufig auf Diffusionsgschww. zurückzuführen sind, ist durch die Abhandlung

1) Ber. 37. 2398. 2) Jahrb. 10. 105.

von E. Brunner[1] experimentell bewiesen worden. Nach Nernst und Brunner sind bei heterogenen Rkk. folgende Teilvorgänge zu unterscheiden: 1. Übertritt von Stoffen durch die Grenzfläche, 2. chemische Rkk. an der Grenzfläche, 3. Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche hin und von ihr weg. Vorgang 1 geht, wie Nernst[2] wahrscheinlich gemacht hat, unendlich schnell vor sich. Verläuft auch die chem. Rk. sehr rasch, so ist die gesamte Rk-gschw. nur von der Diffusionsgschw. der beteiligten Stoffe abhängig. Dann gilt die von Noyes und Whitney[3] für die Auflsg-gschw. fester Körper aufgestellte Formel

$$\frac{dx}{dt} = A(C - c) = \frac{D \cdot F}{\delta} \cdot (C - c)$$

auch für Rk-geschww. (D = Diffusionskoeffizient, F = Fläche des festen Körpers, δ die von der Rührgschw. abhängige Dicke der stationären Grenzschicht, C und c Konz. in der Lsg. und an der Grenzfläche). Der Wert der Konstt. $A = \frac{D \cdot F}{\delta}$ läßt sich für eine bestimmte apparative Anordnung und Rührgschw. empirisch feststellen. So ergab sich für die Auflsg. von Benzoesäure bei einer Oberflächengröße von 20 qcm und einer Rührgschw. von 150 Touren in der Minute bei 20° im Mittel $A = 2{,}35$, bei 30° $= 3{,}35$. Um nun die Anwendbarkeit dieser Gleichung für chem. Rkk. zu prüfen, wurde die Auflsg-gschw. von $Mg(OH)_2$ in Säuren, deren chem. Rk-gschw. als Ionenrk. sehr schnell verlaufen muß, untersucht. Da hierbei die Grenzfläche selbst stets alkalisch, die Lsg. dagegen sauer reagiert, so muß innerhalb der Diffusionsschicht eine Zone von genau neutralem Titer existieren, zu welcher Base und Säure von beiden Seiten hindiffundieren; wie es durch Fig. 26 schematisch dargestellt wird. Da äqu. Mengen beider Stoffe gegeneinander diffundieren, so verhalten sich ihre Konz-gefälle wie ihre Diffusionskonst., d. h. es ist

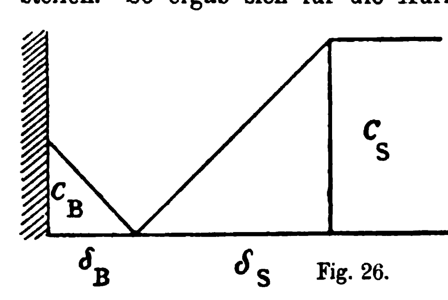


Fig. 26.

$$\frac{C_S D_S}{\delta_S} = \frac{C_B D_B}{\delta_B}.$$

Nun ist C_B, die Sättigungskonz. der Base Magnesia, sehr klein gegen den Säuretiter der Lsg.; daher ist auch δ_B gegen δ_S zu ver-

1) Z. physik. Chem. 47. 56 2) Ib. 47. 52. 3) Jahrb. 10. 133.

nachlässigen und die neutrale Zone ist praktisch an die Grenzfläche festflüssig zu verlegen. Mithin ist die Auflsg-gschw. von $Mg(OH)_2$ in einer Säure nur von deren Diffusionsgschw. abhängig. Die Versuche wurden in dem zur Auflsg. der Benzoesäure benutzten App. zunächst mit Benzoesäure ausgeführt. Um eine Veränderung ihres Diss-grades während des Versuches zu verhindern, wurde Magnesiumbenzoat im Überschuß hinzugesetzt. Es ergaben sich für A in der früheren Bezeichnungsweise bei 20° 1,55 und bei 30° 2,35. Ihr Verhältnis ist ebenso wie das der bei der Auflsg-gschw. von Benzoesäure erhaltenen Werte = 1,5, ihre absoluten Werte stimmen jedoch nicht mit diesen überein. Die Ursache hiervon ist die folgende: Bei den ersten Versuchen war die feste Benzoesäure gegossen und dann der Einwirkung des Wassers ausgesetzt worden, die Magnesia dagegen war auf der festen Unterlage mit einem Bindemittel (Gummiarabikum-Lsg.) aufgeschmiert worden. Wurde dagegen die feste Benzoesäure in ähnlicher Weise montiert, d. h. mit einer dünnen Tragantlsg. aufgekittet, so wurde für A der Wert 1,55 (20°) erhalten, der in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem für die Auflsg. von Magnesia erhaltenen steht. Es sind also zwei völlig versch. Vorgänge, die Auflsg. von Benzoesäure in Wasser und die von Magnesia in Benzoesäure quantitativ auf dieselbe Erscheinung, die Diffusion von Benzoesäure in Wasser, zurückgeführt worden.

Die Auflsg. von $Mg(OH)_2$ in anderen Säuren bei 20° führte für diese zu den folgenden Werten: In Weinsäure $A = 1,65$, in Essigsäure $A = 2,05$, in Ameisensäure = 2,90, in Salzsäure = 7,15. Die schwächere Essigsäure löst also rascher, als die stärkere Benzoe- und Weinsäure. Dies ist nur durch ihren größeren Diffusionskoeffizienten zu erklären. Auch Versuche über die Auflsg-gschw. von $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ in Säuren standen im Einklang mit der Theorie.

Die Auflsg-gschw. von wasserstoffentw. Metallen, wie Zn und Mg, in Säuren geht nach der Theorie von Ericson und Palmaer[1] nur in Lokalelementen vor sich. Diese Autoren übersehen jedoch den Einfluß, den die Diffusion auch auf diesen Vorgang ausübt. Die von früheren Autoren gefundene Induktionszeit läßt sich z. B. darauf zurückführen, daß die H-Entw. aus mechanischen Gründen allmählich ansteigt und daher das Maximum der Rührgschw. erst nach einiger Zeit erreicht. Bei Anwendung starker künstlicher Rührung konnte Brunner dementsprechend keine Induktionszeit bemerken. Für die Auflsg-gschw. von metallischem Mg in HCl

1) Z. physik. Chem. **45**. 182; Jahrb. **10**. 135.

ergab sich bei 20° der Wert $A = 7{,}7$, der wiederum mit der aus den Versuchen mit $Mg(OH)_2$ berechneten gut übereinstimmt.

Eine besonders fruchtbare Ausdehnung gestatten diese Betrachtungen auf die elektrolytischen Vorgänge, bei denen Rkk. an den Elektroden stattfinden. Hier kann nämlich bei Ausschluß sekundärer Zerss. die Rk-gschw. unmittelbar durch die Stromstärke gemessen werden; Vf. untersuchte die H_2-Entw. aus Säuren und die Jodreduktion aus Lsgg. von J_2 in KJ. Um die Leitf. der Lsgg. zu erhöhen, wurden diese mit KCl versetzt. Wurde das Kathodenpotential so hoch gehalten, daß die Gleichgewichtskonz. des bei der Elektrolyse an der Kathode verschwindenden Stoffes sehr klein wurde, so wurden wiederum in vorzüglicher Übereinstimmung für HCl und Benzoesäure die Werte $A = 7{,}7$ bezw. 1,45 (20°) erhalten. Die Elektrolyse von Jodlsgg. ergab für die Diffusions-gschw. die Konst. $A = 1{,}95$, während aus der Messung der Auflsg-gschw. von festem Jod der Wert 1,68 berechnet wurde. Die Übereinstimmung ist schlechter als bei den übrigen untersuchten Rkk., die Ursache hiervon ist in der Schwierigkeit, gute Oberflächen von festem Jod herzustellen, zu suchen.

Aus den experimentell bestimmten Werten von $A = \frac{D \cdot F}{\delta}$ kann bei Kenntnis von F und D die Dichte der adhärierenden Schicht (δ) berechnet werden. Die Ausrechnung ergab für 20° und die Tourenzahl 150 für alle Versuche Werte, die zwischen 20 und 50 μ schwanken. Dieselben sind also von gleicher Größenordnung und durchaus nicht unwahrscheinlich.

Eine weitere Bestätigung der Nernst-Brunnerschen Theorie ergab die im wesentlichen aus hygienischen Gründen ausgeführte Untersuchung von O. Sackur über die Angreifbarkeit von Blei-Zinnlegierungen durch Säuren.[1] Um die hierbei obwaltenden Gesetzmäßigkeiten festzustellen, untersuchte Vf. zunächst die Auflsg-gschw. der reinen Metalle Pb und Sn in verd. Säuren. Da diese Metalle infolge ihrer hohen Überspannung nicht imstande sind, Säuren unter H-Entw. zu zersetzen, so kommt ihre Auflsg. nur durch einen Oxydationsvorgang zustande und geht nur bei Ggw. von Luft vor sich. Um vergleichbare Bedingungen herzustellen, wurden Platten von der Größe $180 \times 70 \times 3$ mm gegossen und in zylindrischen Gefäßen der Einwirkung von 1 l der betr. Lsg. ausgesetzt. Sn wurde hierbei von $^1/_{10}$ n. Essig- und $^1/_{100}$ n. Milchsäure nur in quali-

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **22.** 205; Z. Elch. **10.** 522.

tativ nachweisbaren Spuren aufgelöst, Pb dagegen in merklichen Mengen, und zwar in $4^1/_2$ Std. 0,0834 g Pb. Zur Feststellung der Auflsg-gschw. wurde nach je einer Stunde eine Probe der Lsg. entnommen und mit $K_2Cr_2O_7$ auf Pb titriert. Gleichzeitig wurde ein Luftstrom mit abgemessener Gschw. durch die Lsg. geleitet, um diese immer mit Luft gesättigt zu halten und zu rühren. Die Auflsg. des Pb war unabhängig von der Stärke und Konz. der Säure (Essigsäure $^1/_{20}$ bis $^1/_4$ n., Milchsäure $^1/_{20}$ n., Salzsäure $^1/_{20}$ n.), stieg dagegen stark an mit der Stärke der Luftrührung (von 12 mg Pb pro Stunde ohne Luftrührung bis 90 mg bei Anwendung eines Stromes von 10 l in der Stunde). Hieraus folgt im Anschluß an Nernst und Brunner, daß die Auflsg-gschw. des Pb durch eine Diffusionsgschw. geregelt wird; da die Art und Konz. der Säure ohne Einfluß ist, so kann dies nur die Diffusionsgschw. des gelösten Sauerstoffs sein. Dementsprechend vermehrte eine Erhöhung des O_2-Gehaltes der Lsg. durch Anwendung eines Stromes von reinem O_2 die Auflsg-gschw. beträchtlich.

Daß Sn um soviel langsamer angegriffen wird als Pb, muß durch die Langsamkeit des an seiner Oberfläche stattfindenden Oxydationsvorganges erklärt werden. Dieser geht wahrscheinlich unter Vermittlung der Wasserzersetzung vor sich, nach der Gleichung

$$Me + 2H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2$$
$$H_2 + O = H_2O.$$

Demnach müßte dem Sn eine geringere katalytische Kraft für die Knallgasvereinigung zugeschrieben werden.[1]

Zur Untersuchung der Angreifbarkeit der Legierungen wurden aus abgewogenen Mengen der Metalle Platten von denselben Dimensionen gegossen, der Einwirkung von je 1 l der betr. Lsg. ausgesetzt und diese nach bestimmten Zeitabschnitten analysiert. In verd. ($^1/_{20}$ n.) Essigsäure steigt die aufgelöste Menge des Pb und des Sn kontinuierlich mit dem Pb-Gehalt der Legierung. Mit wachsender Konz. der Säure verschiebt sich das Verhältnis des gelösten Pb zu dem gelösten Sn stark zugunsten des letzteren, während gleichzeitig die Gesamtangreifbarkeit angenähert unabhängig von der Zus. der Legierung wird. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß sich primär in der Säure nur Pb auflöst und dieses sekundär durch Zinn wieder ausgefällt wird. Wie Vf. an anderer Stelle gezeigt hat[2], ist in essigsaurer Lsg. Pb edler als Sn, und zwar

1) cf. Z. Elch. **10**. 841; dieses Jahrb., Kapitel „Passivität".

2) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **20**. 512.

wächst seine Ausfällungsgschw. durch Sn beträchtlich mit der Konz. der Säure. Das ausgeschiedene Pb setzt sich als schwarzer Überzug an den Platten ab. Bei der Einwirkung von Milchsäure treten ganz analoge Erscheinungen ein.

Besondere Beachtung verdient der Einfluß der Rührgschw. auf die Angreifbarkeit der Legierungen. Während sie bis zu einem Gehalt von 30 % Pb aufwärts keine Vermehrung der Auflsg-gschw. hervorruft, ist dieses bei bleireicheren Legierungen mehr und mehr der Fall. Bei den bleiarmen Legierungen ist also die Gschw. der chem. Rk., der Oxydation des Metalles resp. des primär entladenen H_2, klein gegen die Diffusionsgschw.; mit steigendem Bleigehalt wächst sie mehr und mehr, bis sie bei reinem Blei so groß wird, daß, wie oben gezeigt, bei diesem die Diffusionsgschw. allein maßgebend für die Auflsg. wird.

Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß Pb und Sn keine chem. Verbb. miteinander bilden, da ihre Angreifsmöglichkeit eine kontinuierliche Funktion ihrer Zus. ist. Dies steht im Einklang mit der ebenfalls von Sackur ausgeführten Bestimmung ihrer Lsg-tension.[1]

Eine heterogene Rk., deren Gschw. nicht auf Diffusion zurückzuführen ist, stellt die Auflösung von Glas durch Wasser dar, wie sie von F. Haber und H. Schwenke behandelt worden ist.[2]

Andernfalls müßte sich nämlich Glas gegen Wasser verhalten wie ein zusammengepreßtes Gemenge der durch die Hydrolyse der Glassubstanz entstehenden lsl. Spaltstücke, während die unvergleichlich größere Wid-fähigkeit des Glases außer Zweifel steht. Da auch der Einfluß der Rührgschw. unerheblich ist, so ist die Angreifbarkeit bedingt durch die Gschw. des Hydratationsvorganges, der an dem festen Glase sich vollzieht und der Auflsg. vorangeht. Die Untersuchung hatte im wesentlichen den Zweck, eine technisch brauchbare Methode der Glasprüfung auszuarbeiten. Hierzu bewährte sich die Messung der elektrischen Leitf. zwischen kleinen blanken Pt-Elektroden mittels Gleichstrom von 30, 20 oder 10 Volt. Bier- und Weinflaschen wurden mit reinem Wasser gefüllt, im Ölbade bei 80° aufbewahrt und die Leitf-zunahme im Verlaufe mehrerer Stunden verfolgt. Der Faktor $\frac{K}{t}$, d. h. spez. Leitf. dividiert durch Zeit, ist ein Maß für die Lsg-gschw. des Glases und eine für jede Glassorte charakteristische Größe. Von den versch. untersuchten

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **22**. 187.

2) Z. Elch. **10**. 143.

Flaschen erwies sich, wie zu erwarten, ein Jenaer Kolben am widerstandsfähigsten, doch wurden einzelne Weinflaschen nicht viel mehr angegriffen. Die gelösten Stoffe bestehen aus Alkali und Kieselsäure. Wie Haber[1] in einer anschließenden Notiz wahrscheinlich macht, geht die die Auflsg-gschw. bestimmende Hydratationsrk. nicht an der Grenzfläche fest/flüssig vor sich, sondern im Glase selbst, mit welchem das Wasser eine feste Lsg. bildet. Zwar läßt sich diese Aufnahme von H_2O durch Glas nicht analytisch nachweisen, doch ist aus thermodynamischen Gründen eine gewisse, wenn auch kleine Lsl. des Wassers in den festen Stoffen anzunehmen.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der Auflsg. von Metallen in wäss. Lsg. V. Lenher untersuchte die Auflösung von Gold bei Ggw. oxydierender Agentien.[2] Au wird in saurer Lsg. gelöst bei Ggw. von SeO_3, TeO_3, MnO_2, Mn_3O_4, $KMnO_4$, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, HNO_3, dagegen nicht, wenn Sauerstoff oder Ozon durch H_2SO_4 geleitet wird, die Goldfolie suspendiert enthält. Vf. schließt daraus, daß Au nur durch Sauerstoff in statu nascendi oxydiert werde. Viel plausibler ist es aber, die bekannte sauerstoffübertragende Kraft dieser Metalloxyde für die Auflsg. verantwortlich zu machen, als eine primäre Absch. von atomarem O anzunehmen. Bei der Elektrolyse in $H_2SO_4 + HNO_3$ wird Au anodisch aufgelöst und kathodisch niedergeschlagen; in verd. Säure bildet sich an der Anode unlösl. Oxyd. Dasselbe erfolgt bei Anwendung neutraler Elektrolyte, eine Tatsache, die zur Reindarst. von Au_2O_3 benutzt werden kann.

Nach W. A. Caldecott[3] wird die Auflösung von Au in KCN-Lösung durch Sonnenlicht beschleunigt. Möglicherweise beruht dies darauf, daß das Licht nach Berthelot die Absorption von O in wäss. KCN-Lsg. beschleunigt.

W. Smith untersuchte die Einwirkung verschiedener Lösungen auf Al und Zn.[4] Konz. und verd. Phosphorsäure lösen beide Metalle unter H-Entw., Essigsäure wirkt auf Al nur schwach, HNO_3 dagegen in der Kälte gar nicht. Konz. NH_3 löst beide Metalle unter H-Entw. auch in der Kälte und zwar Al rascher als Zn, ähnlich verhält sich Na_2CO_3-Lsg. in der Wärme. Ammoniumphosphat und -arsenat wirken in der Hitze kräftig ein, NaCl-Lsg. dagegen nur schwach. Der Betrag des Angriffes hängt von der Festigkeit ab, mit der das entstehende Hydroxyd bez. basische Salz am Metalle

1) Z. Elch. **10**. 156.
2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 550.
3) Proc. Chem. Soc. **20**. 199.
4) J. Soc. Chem. Ind. **23**. 475.

haftet. Destilliertes Wasser löst auch bei 80° nur Spuren auf, dagegen größere Mengen bei Ggw. von Alkalinitraten. Aus seinen Versuchen folgert Vf., daß sich Al-Blechkisten zum Transport von HNO_3 eignen, ebenso zur Aufbewahrung für Regen- und Haushaltungswasser. Für Kochgeräte ist dagegen Zn geeigneter als Al.

Fernekes maß die Rk-gschw. zwischen Na- und K-Amalgam und verschiedenen wässerigen Lösungen[1] durch Bestimmung des entw. Gasvol. Rascher als reines H_2O reagieren Lsgg. von Na_3AlO_3, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4, Na_2SO_3, NaOH, langsamer NaBr, $Na_2B_4O_7$, Na_2SO_4, NaCl, $Na_2P_2O_7$, NaJ, NaAc und reines NaOH. Alle Lsgg. von Kohlenwasserstoffen in H_2O entw. lebhafter H_2 als reines Wasser, selbst wenn sie nur spurenweise lsl. sind, ähnlich verhalten sich andere org. Verbb., wie Amine, Zuckerarten usw. Der Einfluß von Spuren org. Stoffe kann zu deren Nachweis benutzt werden. Die Ionentheorie ist nach Ansicht des Vf. nicht imstande, diese Erscheinungen zu erklären, vielmehr sind versch. Affinitätskräfte zwischen den Amalgamen einerseits und den Lsgg. andererseits anzunehmen.

Über die Substitutionsgeschwindigkeit von Kupfer durch Zink liegen eine Reihe von Abhandlungen von D. J. J. Vandevelde und C. E. Wasteels vor.[2] Zur Verwendung kam metallisches Zn in Draht- oder Blechform und neutrale Lsgg. von Kupfersulfat in Wasser und Wasser-Alkoholgemischen. Auch nach vollständiger Ausfällung des Cu ging Zn noch in Lsg. Zur Gschw-bestimmung der Substitution wurden Lsgg. von 5 % $CuSO_4 + 5H_2O$ und 3 cm lange Zn-Drähte benutzt und deren Gewichtsabnahme nach gleichen Zeitabschnitten bestimmt. Aus der ungefähr bestätigten Annahme, daß die Substitution einen monomol. Rk-verlauf nimmt, wurde die Anfangsgschw. berechnet, und zwar für Tempp. von 24 bis 25°, 17 bis 18°, 7 bis 8° und in Lsgg. von 5, 10, 15 und 20 Vol-proz. Alkohol. Die in Tabellen wiedergegebenen Resultate zeigen, daß die Anfangsgschw. der Substitution mit sinkender Temp. und steigendem Alkoholgehalte abnimmt. Je länger der Versuch dauert, um so mehr verschiebt sich jedoch das Maximum der aufgelösten Zn-Menge nach den alkoholreicheren Lsgg. hin. Nach 500 Stunden ist stets die Einwirkung der 20proz. Lsg. am stärksten. Diese Verschiebung des Maximums geht bei 25° rascher vor sich als bei 8°.

1) J. Physic. Chem. 7. 611.

2) Bull. acad. Belg. **1902**. 795; **1904**. 331; Bull. Soc. Chim. Belg. **18**. 279 (1904).

Alle Lsgg. trüben sich nach einiger Zeit unter Absch. von basischem Zinksulfat, gleichzeitig ist die ausgefällte Cu-Menge kleiner als die des in Lsg. gegangenen Zn. Der Bodenkörper besteht aus einer Mischung der basischen Sulfate ZnO, $ZnSO_4$ und 2ZnO, $ZnSO_4$. Nach der 7. Stunde der Einwirkung vermindert sich infolgedessen der Zn-Gehalt der Lsg. Die Bildung des basischen Salzes ist an die Ggw. von Cu geknüpft; denn sie tritt bei Einwirkung von met. Zn auf reine $ZnSO_4$-Lsg. nicht ein. Die Erklärung dieser Erscheinung gibt Vf. mit Hilfe der Reychlerschen Theorie der bew. Ionen: das durch Substitution gebildete $ZnSO_4$ zerfällt hydrolytisch und die frei werdende H_2SO_4 greift das metallische Zn an. A. begünstigt offenbar diese Spaltung, während er die Substitutionsgschw. vermindert.

Eine zwanglosere Erklärung der Autoxydation des Zinks durch den gelösten Sauerstoff — denn auf dieser beruht die Bildung des basischen Zn-Salzes — bietet die vom Ref. vertretene Anschauung von der Metallaufl.[1] An der Grenzfläche Metall-Elektrolyt besteht immer ein Gleichgewicht zwischen den in die Lsg. dringenden Metallionen und den hierdurch entladenen $H^{\cdot}$-Ionen. Werden diese durch irgend ein Oxydationsmittel, z. B. gelösten Sauerstoff, weggefangen, so kann die Metallaufl. fortschreiten. Das ist nur bei Ggw. des die Knallgasvereinigung katalytisch begünstigenden Cu der Fall; daher wird metallisches Zn allein durch Luftsauerstoff nicht oxydiert.

W. S. Hendrixson untersuchte die Auflösung von Metallen in Lsgg. von Chlorsäure.[2] Kein Metall löst sich unter Entw. der äqu. Menge H_2 auf, sondern es tritt immer eine mehr oder weniger starke Reduktion ein. Diese ist um so beträchtlicher, je edler das Metall ist. Bei Na, K, Mg ist sie geringfügig, größer bei Al und Zn, während Te, Co, Ni, Sn, Cu ohne H_2-Entw. gelöst werden.

Bi wird sehr langsam oxydiert, und nur ein kleiner Teil geht in Lsg., ebenso verhält sich As in verd. Säure, während es von konz. rasch gelöst wird. Nach Ansicht des Vf. sprechen seine Versuche dafür, daß die Metalle selbst primär oxydiert werden und die Reduktion der Säure nicht eine Wirkung des entw. H_2 ist.

Einen interessanten Fall einer heterogenen Rk. fest-flüssig bildet die Hydratbildung des Milchzuckers. C. S. Hudson hatte schon im Vorjahre[3] gefunden, daß die Veränderung der Rotation von Laktoselsg. auf einer Dehydratisierung beruht und daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem Hydrat und dem Anhydrid einstellt.

---

1) Z. Elch. **10**. 841; s. Kap. „Passivität". 2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 747.
3) Z. physik. Chem. **44**. 487; Jahrb. **10**. 144.

Das erstere kann durch Umkristallisieren oberhalb 95° vollständig in das letztere umgewandelt werden. In einer zweiten Abhandlung[1] wird zunächst über die Lsgs-gschw. berichtet. Beim Schütteln von Milchzuckerhydrat mit H_2O stellt sich nach wenigen Minuten eine Konz. in der Lsg. ein, die unabhängig von den Versuchsbedingungen und der Menge des Bodenkörpers ist und daher als Sättigungskonz. aufzufassen ist. Sie beträgt bei 0° 14,80 Millimole für 100 g H_2O. Nach einigen Stunden wächst jedoch der Gehalt an Zucker und erreicht nach etwa 100 Stunden einen endgültigen Endwert von 34,82 Millimolen. Die einleuchtende Erklärung dieses Lsl-zuwachses ist, daß die anfängliche Lsl. der Konz. des Hydrats in der Lsg. entspricht und daß der gesamte Lsl-zuwachs die Konz. des Anhydrids bedeutet, das in der Lsg. mit den 14,80 Millimolen Hydrat im Gleichgewicht bestehen kann. Man ist also imstande, aus dieser Lsl-zunahme die Gleichgewichtskonzz. zu berechnen. Ferner ist die Gschw. des Lsl-zuwachses gleich der Dehydratationsgschw. Demzufolge wurde für diese eine Konst. der ersten Ordnung gefunden. Versuche bei 0°, 15° und 25° ergaben die Werte $K = 0{,}0127$, 0,0648 und 0,185, die einem Temp-koeffizienten von 2,8 für 10° entsprechen. Hydroxylionen erhöhen, wie früher gezeigt wurde, die Gschw. der Drehungsänderung; den gleichen Einfluß üben sie auf die Lsgs-gschw. aus. Schüttelt man umgekehrt das lsl. Anhydrid bei Gegenwart eines Katalysators mit Wasser, so stellt sich das Gleichgewicht der Lsg. rasch genug ein, um die vorübergehende Existenz einer an Hydrat übersättigten Lsg. zu ermöglichen. Die Kristallisationsgschw. desselben kann dann nicht größer werden als die Hydratationsgschw. Auf Grund dieser Überlegung erhält man eine zweite Methode zur Bestimmung dieser letzteren, die mit der ersten völlig übereinstimmende Werte ergibt. Dieselbe Übereinstimmung besteht mit den früher aus der Drehungsänderung berechneten Konstt. Die hier angewendete Methode der Gschw-bestimmung des Lsl-zuwachses muß bei allen Auflösungen anwendbar sein, bei denen eine langsame Rk. in der Lsg. stattfindet, z. B. bei der Auflösung von As_2O_3. Der Versuch ergab jedoch, daß sich das Gleichgewicht bei genügend inniger Berührung von fester und flüssiger Phase schon nach 15 Minuten einstellt. Demzufolge findet bei der Aufl. der arsenigen Säure keine langsamere Hydratation statt, ebensowenig bei der Aufl. von J_2 in H_2O, Alkohol und Äther, von $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 und $NaCl$ in H_2O.

---

1) Z. physik. Chem. **50**. 273.

Den Fall einer heterogenen Rk., bei welcher sich das Rk-produkt als fester Stoff aus der Lsg. ausscheidet, haben R. Schenck und J. Litzendorff in der Spaltung des Dijodacetylens verwirklicht.[1] Diese Rk. geht nach der Gleichung

$$2\,C_2J_2 = C_2J_4 + C_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

unter Absch. von festem Tetrajodacetylen (Schmelzpunkt 184°) und festem Kohlenstoff in Lsg-mitteln mit meßbarer Gschw. vor sich. Dijodacetylen ist in den meisten Lsg-mitteln llsl. und zersetzt sich bei erhöhter Temp. oder bei Belichtung nach obiger Rk. Es tritt jedoch noch eine Nebenrk. ein, indem das entstandene Tetrajodacetylen wieder zerfällt nach der Gleichung

$$C_2J_4 = C_2J_2 + J_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die letztere Rk. führt zu einem Gleichgewicht, das in Ätylenbromid-Lsg. bei 138° bei einer Spaltung von 8,8 % des Tetrajodacetylens liegt.

Zur kinetischen Untersuchung der Gleichung (1) wurde nach bestimmten Zeitabschnitten die abgeschiedene Kohle gewogen. Als Lsg-mittel dienten Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Äthylenbromid bei Tempp. zwischen 100 und 138° (in zugeschmolzenen Röhren). Der Rk-verlauf war stets der monomol., der Temp-koeffizient 2,4 für 10° und der Einfluß des Lsg-mittels auf die Gschw-konst. geringfügig. Die Absch. der festen Kohle erfolgt daher ähnlich wie die des hellroten Phosphors.

Die Rk. wird durch den Zusatz von Phosphorjodür und Quecksilberjodid katalytisch beschleunigt, ebenso vielleicht durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff selbst. Denn häufig treten, ehe die Ausscheidung erfolgt, stundenlange Verzögerungen ein. Belichtung, besonders durch kurzwellige Strahlen, ruft stets eine Kohleabsch. hervor. Die photographische Verwendung zur Herstellung von Kohledrucken scheitert jedoch an dem furchtbaren Geruche des Dijodacetylens. Zur Erklärung des monomol. Rk-verlaufes kann man vielleicht im Anschluß an Nef annehmen, daß das Dijodacetylen $C:CJ_2$ in freien reaktionsfähigen Kohlenstoff C:C: dissoziiert und dieser durch Addition das Tetrajodacetylen bildet.

Eine Rk. im heterogenen System fest-gasförmig ist die Absorption von NH_3 und HCl durch feste Stoffe, deren Gschw. von A. Hantzsch gemessen wurde.[2] Der Zweck der Untersuchungen war ein rein chemischer, nämlich ein neues Kriterium für die Existenz von Pseudosäuren und Pseudobasen zu finden, der durch

1) Ber. 37. 3453.
2) Z. physik. Chem. 48. 289.

das Studium der Rk. zwischen festen org. Säuren und gasförmigem NH_3 und festen Aminbasen und gasförmigem HCl erreicht wurde. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, daß alle org. festen Säuren, selbst so schwache wie Phenole und Oxime in einer Atmosphäre von absolutem NH_3 bei feiner Verteilung die zur Salzbildung erforderliche Menge des Gases aufnehmen. Obwohl die Gschw. der Absorption im Sinne der Nernstschen Theorie (S. 125) z. T. durch die Diffusions-gschw. des NH_3 bedingt ist, zeigen sich bei Anwendung versch. starker Säuren beträchtliche Unterschiede der Absorptionsgschw. In einer Atmosphäre von absolutem NH_3, in welchem der Partialdruck des NH_3 während der Rk. konstant bleibt, verläuft diese als eine monomol.; in luftverd. NH_3 nimmt dagegen der Partialdruck nach Maßgabe des gebildeten Salzes ab und die Rk. wird eine solche 2. Ordnung. Durch Veränderung der Anfangskonz. des NH_3 im Gasraum erhält man versch., aber auch konstante Werte der Gschw-konst. Ihre Abnahme mit wachsender Verd. des NH_3 ist jedoch viel stärker, als theoretisch zu erwarten ist. Dies deutet darauf hin, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten nur äußerliche Analogien zu den im homogenen System gültigen sind, und daß physikalische Einflüsse eine bedeutende Rolle spielen. Sehr schwache Säuren reagieren nur in absolutem NH_3 vollständig unter Salzbildung; in luftverd. stellt sich dagegen ein Gleichgewichtszustand ein. Doch kann die Rk-konst. erster Ordnung zur Charakteristik solch schwacher Säuren benutzt werden, deren Affinitätskonst. durch Leitfähigkeitsmessungen nicht mehr festzustellen ist. Stärkere Säuren werden besser im luftverd. NH_3 benutzt, da andernfalls die Absorptionsgschw. zu groß ist. Unter gleichen äußeren Bedingungen (Druck, Temp., Oberflächenbeschaffenheit) besteht eine deutliche Beziehung, aber keine vollständige Parallelität zwischen den Absorptionskoeffizienten und den Diss-konstt. Alle echten Säuren, und nur diese, nicht aber die Pseudosäuren, geben konstante Absorptionskoeffizienten. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung müssen im Original nachgelesen werden, die Absorptionsgschw. wurde stets volumetrisch im Eudiometer verfolgt. Benzoesäure und ihre Substitutionsprodukte geben z. B. die folgenden Konstt (2. Ordnung).

1. in 66proz. NH_3	$C_6H_5CO_2H$	$K = 0{,}00272$
	$mNO_2C_6H_4CO_2H$	„ $= 0{,}00330$
	$OHC_6H_4CO_2H$	„ $= 0{,}00348$
2. in 40 „ „	$C_6H_5CO_2H$	„ $= 0{,}00082$
	$o\text{-}ClC_6H_4CO_2H$	„ $= 0{,}00226$.

Die Einführung negativer Gruppen ruft also eine Vermehrung der Absorptionsgschw. hervor. Die einwertigen Phenole ergaben folgende Konstt. der ersten Ordnung in 50proz. NH_3

β-Naphtol	$K = 0{,}0113$	p-Kresol	$K = 0{,}0565$
α- „	„ $= 0{,}0261$	Phenol	„ $= 0{,}0845$
Pseudokumenol	„ $= 0{,}0436$	p-Bromphenol	„ $= \rangle\, 0{,}1$.

Die Salzsäure-Absorption durch feste Aminbasen folgt denselben Gesetzen, doch ist der Zusammenhang zwischen der Absorptionsgschw. und den Diss-konstt. weniger scharf ausgeprägt als bei der ersten Rk. Die Versuche mit Pseudobasen und -säuren, die keine konstanten Absorptionskoeffizienten ergaben, sollen in einer zweiten Abhandlung mitgeteilt werden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen ist von Fr. Dreyer[1] untersucht worden. Zu den Messungen wurde Formanilid (Schmelzp. = 46,82°) benutzt, das aus den unterkühlten Schmelzen in Ggw. fremder (org.) Zusätze in 1 bis 2 mm weiten Glasröhren zur Kristallisation gebracht wurde. Trägt man die Kristallisationsgschw. als Funktion der mol. Konz. des Zusatzes graphisch auf, so lassen sich drei Arten von Kurven unterscheiden. Typus 1 nimmt nach einem Exponentialgesetz ab, Typus 2 nach einem anderen, nicht einfachen, Typus 3 steigt erst bis zu einem Maximum und fällt dann ab. Stellt man die Wirkung versch. Zusätze graphisch in Abhängigkeit von der Badtemp. dar, so erhält man eine Schar von Kurven, die alle gut ausgesprochene Maxima enthalten. Die Deutung dieser Erscheinung ist nach Tammann die folgende: Die Kristallisationsgschw. nimmt mit der Temp. der Kristallisationsgrenze stetig ab. Das anfängliche Steigen der Kristallisationsgschw. mit abnehmender Badtemp. wird nur durch die bei der Kristallisation frei werdende Wärme bedingt. Auf dem mit abnehmender Badtemp. ansteigenden Aste verläuft die Kristallisationsgschw. immer bei der Temp. des Schmelzpunktes. Zusätze erniedrigen sie also, ebenso wie sie die Schmelztemp. erniedrigen. Bei größerer Unterkühlung jedoch fällt diese Wirkung auf die Schmelztemp. fort und die Zusätze erniedrigen die Kristallisationsgschw. nach gewissen spez. Ursachen. Auch in dem ersten Gebiet existiert neben dem rein osmotischen Einfluß noch ein sekundärer spez.; denn gleiche mol. Mengen von Acetanilid und Benzophenon erniedrigen die Kristallisationsgschw. nicht in gleichem Maße. Das von E. v. Pickardt[2] aufgestellte Gesetz

1) Z. physik. Chem. **48**. 467.
2) Z. physik. Chem. **42**. 17; Jahrb. **9**. 115.

von der Abhängigkeit der Kristallisationsgschw. von der Normalität des Zusatzes scheint nur ein sehr enges Gültigkeitsbereich zu haben.

Auch M. Padoa[1] konnte das Pickardtsche Gesetz nicht bestätigen. Aus zahlreichen Versuchen mit org. Stoffen zieht Vf. den Schluß, daß solche Substanzen, die mit dem auskristallisierenden Lsg-mittel feste Lsgg. bilden, die Kristallisationsgschw. gar nicht oder nur sehr wenig vermindern. Es besteht zwar ein Zusammenhang mit den kryoskopischen Anomalien, doch ist derselbe zu wenig erforscht, um als Grundlage zu Mol-gewichtsbestimmungen zu dienen.

In einer zweiten Arbeit[2] wiederholt Padoa gemeinsam mit D. Galeati die Versuche Pickardts mit Benzophenon und wird wiederum zu der Unhaltbarkeit der Pickardtschen Regel geführt. Die bestehenden Gesetzmäßigkeiten sind sehr komplizierter Natur und offenbar auch von der innern Reibung der Schmelze abhängig. Fll. erniedrigen die Kristallisationsgschw. weniger als feste Stoffe.

Ref. meint, daß die Gesetze der Kristallisationsgschw. von demselben Gesichtspunkte aus wie die der Rk-gschw. im heterogenen Systeme (siehe diese) betrachtet werden müssen. Der Einfluß der Fremdstoffe äußert sich jedoch nicht nur in einer Verminderung der Diffusionsgschw. zur Grenzfläche, sondern auch der Wärmeleitf. der Schmelze, die bei den bisherigen Untersuchungen noch gar nicht in Betracht gezogen ist.

In naher Beziehung zu den Gesetzen der Kristallisationsgschw. steht die Umwandlungsgeschwindigkeit von plastischem in kristallinischen Schwefel, die von J. H. Kastle und Walter Pearson Kelley untersucht worden ist.[3] Über diesen Gegenstand liegen ältere Versuche von Bassett[4] vor, der die Umwandlungsgschw. dadurch messen wollte, daß er nach gewissen Zeitabschnitten die Menge des lsl. und unlsl. S bestimmte. Um die dieser Methode anhaftenden Fehlerquellen zu vermeiden, benutzten Vff. ein Dilatometer und bestimmten die Veränderung der Dichte. Die Umwandlungsgschw. hängt ab von den Tempp., bei denen der geschmolzene S in kaltes Wasser ausgegossen und bei welchen er aufgehoben wird. Je kleiner die Temp-differenz beim Erstarren und je niedriger die Aufbewahrungstemp. ist, um so langsamer erfolgt die Umwandlung. Wird die Schmelze unterhalb 200° ausgegossen, so erfolgt die Kristallisation so rasch, daß sie mit der angewandten Methode nicht

1) Atti R. Acad. del Lincei Roma (5) **13**. I, 329.
2) Ib. **13**. II, 107.
3) Am. Chem. J. **32**. 483.
4) Thesis for the degree of B. Sc. 1901.

gemessen werden kann. Entgegengesetzte Beobachtungen von Gernez[1] konnten nicht bestätigt werden. Die Kristallisationsgschw. ist abhängig von der Flüssigkeit, unter der der S aufbewahrt wird, sie ist z. B. rascher in verd. NH_3-Lsg., Bromwasser und Alkohol, dagegen besonders langsam in $^1/_{10}$n. Jodlsg.; durch mechanischen Zug wird sie erhöht. Im Verlauf der Zeit bleibt die Umwandlungsgschw. nicht konst., sondern nimmt in 30 Minuten um etwa 10 % ab. Daraus kann geschlossen werden, daß der plastische Schwefel, der als unterkühlte Flüssigkeit aufgefaßt werden muß, nicht aus einer, sondern aus mehreren Modifikationen des Schwefels besteht, die mit versch. Gschw. in die kristallinische Modifikation übergehen. Diese Annahme wird durch versch. andere Eigenschaften der Substanz, nämlich Farbe, Lsl. in CS_2 usw. gestützt. Wie zu erwarten, besitzt plastischer S keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Katalyse.

Über die Bearbeitung der katalytischen Erscheinungen im Berichtsjahre gilt dasselbe, was im Vorjahre gesagt wurde.

Über die Beschleunigung der Chlorknallgasreaktion durch Licht liegen eine Reihe von Untersuchungen vor. Bevan hatte angenommen[2], daß sich unter dem Einfluß von Licht eine unbeständige Verb. zwischen Cl und Wasserdampf bildet. Ch. H. Burgess und D. L. Chapmann weisen nach[3], daß eine gesättigte Lsg. von aktiviertem Cl in Wasser bestehen kann. Denn durch Auflösen in Wasser verliert wiederholt aktiviertes Cl seine reaktiven Fähigkeiten nicht. Die Induktionsperiode, die vor der raschen Vereinigung des Cl mit H eintritt, hängt nur von dem Zustande des Cl und seiner Vorbehandlung mit Licht und Lsg-mitteln ab.

J. W. Mellor veröffentlicht Messungen über den Einfluß der Temperatur auf diese Induktionsperiode.[4] Sie ist um so kürzer, je höher die Temp. ist (3 bis 50°), oberhalb 38° verdecken jedoch Nebenerscheinungen, wie die Ggw. von Wasserdampf, die Wirkung der Temp-steigerung. Die Ggw. von Wasserdampf verkürzt stets die Induktionsperiode. Eine stille elektrische Entladung in einem Ozonisator übt dieselbe aktivierende Wirkung auf feuchtes Chlor aus wie Licht.[5] Die Aktivität des Chlors nimmt in beiden Fällen stets nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit ab.[6]

1) C. r. **95**. 1278; **97**. 1298, 1366, 1433, 1477; **98**. 144; **100**. 1584.
2) Proc. Lond. R. Soc. **72**. 5; Jahrb. **10**. 96.
3) Proc. Chem. Soc. **20**. 52, 164.
4) Ib. **20**. 53. 5) Ib. **20**. 140. 6) Ib. **20**. 196.

P. V. Bevan[1] hat den Temperaturkoeffizienten dieser Rk. zwischen 11° und 60° bestimmt, unter Anwendung des Bunsen-Roscoeschen Verfahrens und Benutzung einer konst. Lichtquelle (Ausschnitt aus einem Bunsenbrenner). Nach Ablauf der Induktionsperiode ist die Gschw. in bestimmtem Maße bei 11° = 22, bei 30,5° = 31, bei 46° = 38, bei 60° = 56; sie wächst also beträchtlich langsamer als bei den meisten chem. Rkk. Die gewöhnliche Beziehung zwischen Gschw-konst. und Temp. gilt nicht. Die Aktivierung durch Licht kann in der Bildung einer besonderen Gattung von Molekeln wie von Mol-aggregaten bestehen. Die Anzahl dieser aktiven Molekeln scheint mit der Temp. abzunehmen, während die Rk-gschw. selbst natürlich zunimmt.

Auf die Untersuchung von R. Luther und F. Weigert über die Umsetzung von Anthracen in Dianthracen unter Einwirkung des Lichtes[2] soll erst nach Erscheinen der ausführlichen Publikationen im nächsten Jahre eingegangen werden.

Ein wichtiges Kapitel der katalytischen Erscheinungen im homogenen System bildet nach wie vor die Sauerstoffübertragung, sei es, daß dieselbe das Gas selbst oder die Aktivierung von Oxydationsmitteln betrifft. Betrachten wir zunächst die erstere. Einen besonders interessanten Fall bietet die Autoxydation der Cerosalzlösungen. Bei der Sauerstoffaktivierung durch Bildung von Peroxyden findet man gewöhnlich ein Aktivierungsverhältnis 1:1, und dieser Tatsache trägt die Englersche Peroxydtheorie, die die Anlagerung mol. Sauerstoffs fordert, Rechnung.

Nun hatte Job[3] gefunden, daß sich alkalische Cerolsgg. an der Luft peroxydieren, und hatte aus diesen tiefdunkelrot gefärbten Lsgg. eine Verb. des 6wertigen Cers isoliert. Das 6wertige Peroxyd zersetzt sich mit dem 3wertigen Cerosalz zu 4wertigem Cerisalz; in dieser Rk. herrscht also das Aktivierungsverhältnis 2:1. Dementsprechend bestätigte E. Baur[4], daß Cerolsgg. nahezu $^3/_2$ Volum O_2 auf 1 Atom Cer absorbieren. Baur untersuchte im Anschluß hieran die katalytische Wirksamkeit der Cerosalze auf ein Gemisch von KJ und H_2O_2 in neutraler Lsg. Aus der gleichzeitigen Bildung von Cerihydrat folgt, daß die Rk. über die Peroxydstufe des Cers verläuft. Die Wirkung der Cerosalze ist geringer als die der Ferrosalze.

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. V, 398.
2) Berl. Akad. **1904**. 828.
3) Ann. chim. (7) **20**. 253 (1900).
4) Z. anorg. Chem. **30**. 251 (1902).

Im Gegensatz zu Baur fand C. Engler[1], daß 1 Mol. Cerosalz nur 1 Atom Sauerstoff zu absorbieren vermag. Bei Ggw. von As_2O_3 als Akzeptor wird die Hälfte dieses Betrages an die arsenige Säure übertragen. Beide Autoren wiederholten ihre Versuche, um diese Differenz aufzuheben, erhielten jedoch dieselben Ergebnisse wie früher. Offenbar verhalten sich, wie Baur[2] hervorhebt, die versch. Cerpräparate versch.; denn bei gleicher Anordnung bildeten 3 Salze versch. Herkunft im Durchschnitt mehrerer Versuche 54, 48 und 69 % Peroxyd. Die beiden ersten Werte stimmen ungefähr mit dem von Engler geforderten Absorptionsverhältnis überein. Verd. man jedoch die als Lsg-mittel benutzte K_2CO_3-Lsg. anstatt mit H_2O mit verd. HCl und sorgt auf diese Weise für eine möglichst geringe Alkalität, so gelingt es auch bei Benutzung der ersten beiden Präparate die Ausbeute an Peroxyd auf etwa 67 % zu steigern. Die Absorptionsgschw. von Sauerstoff durch Cerolsgg. wird durch die verschiedensten Substanzen katalytisch empfindlich beeinflußt.

Die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalzlösungen durch Sauerstoff bei Ggw. von Katalysatoren wird von E. Jordis und H. Vierling untersucht.[3] Sie wird schon durch geringe Zusätze stark beeinflußt, besonders stark beschleunigend wirkt Pt-Drahtnetz, das in die Lsg. getaucht wird.

P. Klason entdeckte die katalytische Wirkung von Iridiumsalzen auf die Reduktion von Platinchlorid zu -chlorür durch Kaliumoxalat.[4] Ist das angewendete Platinchlorid vollständig rein, so geht die Rk. nicht vor sich, sondern beginnt erst nach Zusatz geringer Mengen von Iridiumchlorid. Käufliches Platinsalz enthält gewöhnlich Spuren von Iridium.

A. Berg[5] fand, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der schwefligen Säure durch Luft durch die Ggw. von Jodwasserstoffsäure beeinflußt wird. Für jede Konz. der SO_2 gibt es eine HJ-Konz., welche die Gschw. nicht verändert; z. B. für 4 % SO_2 bei 3 % HJ, d. h. einem Molenverhältnis 3 SO_2 auf 1 HJ. Unterhalb und oberhalb dieser Konz. wird die Oxydationsgschw. verlangsamt bez. beschleunigt. $MnCl_2$, $FeCl_3$ und die lsl. Metalljodide beschleunigen die Oxydation, KBr und KCl sind dagegen ohne Einfluß, HCl verzögert sie stark. (Die ausführlichen Untersuchungen von Bigelow[6] und Titoff[7] scheinen dem Vf. nicht bekannt zu sein!)

1) Ber. **36**. 2642; **37**. 49.
2) Ber. **37**. 795.
3) Z. Elch. **10**. 679.
4) Ber. **37**. 1360.
5) C. r. **138**. 907.
6) Z. physik. Chem. **27**. 585 (1898).
7) Ib. **45**. 641; Jahrb. **10**. 101.

Schon im vorigen Jahre hatten Loevenhart und Kastle[1] gefunden, daß die oxydierende Wirkung des H_2O_2 durch solche Stoffe vermehrt wird, die seine Selbstzers. beschleunigen. Einen weiteren Beitrag zu dieser Frage liefern J. H. Kastle und Cl. R. Smith durch Untersuchung der Rk. zwischen Sulfocyanaten und H_2O_2.[2] Dieselbe führt auch bei Abwesenheit von O-Überträgern zu Sulfaten und Blausäure und kann acidimetrisch verfolgt werden. Die freie Säure wird stets rascher oxydiert als ihre Salze. Die Gschw. wird schon durch geringe Zusätze erheblich beschleunigt, besonders durch solche, welche H_2O_2 selbst katalysieren, z. B. Chromalaun, Kupfersulfat und -nitrat, Ferrosulfat. Ni- und Co-Salze beschleunigen nur die Oxydation der freien Säure, nicht aber ihrer Salze. Pt-Moor, MnO_2 und KJ sind jedoch ohne Einfluß, obwohl sie in anderen Fällen die Oxydationsfähigkeit des H_2O_2 erhöhen. Geht die Oxydation nach der Gleichung

$$HCNS + 3H_2O_2 = H_2SO_4 + HCN + 2H_2O$$

vor sich, so müßte sie eine solche 4. Ordnung sein. Der Versuch ergibt jedoch einen trimolekularen Verlauf. Demnach geht die Rk. in zwei Stufen vor sich, nämlich

$$\text{I.}\quad HCNS + 2H_2O_2 = SO_2 + HCN + 2H_2O$$
$$\text{II.}\quad SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4.$$

II verläuft, wie bekannt, sehr rasch, und nur die Gschw. von I ist der Messung zugänglich. Ganz allgemein verlaufen ja alle Schwefeloxydationen unter intermediärer Bildung von SO_2. Die nach der trimol. Gleichung berechneten Konstt. stimmen gut überein; der Tempkoeffizient beträgt etwa 2 für 10°.

J. Brode behandelt den Mechanismus der Jodionenoxydation durch H_2O_2.[3] Bredig und Walton[4] hatten es wahrscheinlich gemacht, daß bei der Zersetzung von H_2O_2 unter dem katalytischen Einfluß von Jodionen die Gschw. der Rk. durch die Zwischenrk. $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$ (I) bestimmt wird. Andererseits hatten Noyes und Scott[5] die Gschw. der Rk.

$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2 \text{ (II)}$$

bei Ggw. von $H^{\cdot}$-Ionen als Katalysatoren gemessen. Geht Rk. II ebenfalls über Stufe I vor sich, so muß zwischen den beiden Gschwkonstt. eine einfache Beziehuug bestehen. Die Ausrechnung ergibt

---

1) Am. Chem. J. **29**. 397, 563; Jahrb. **10**. 112.
2) Ib. **32**. 376.
3) Z. physik. Chem. **49**. 208.
4) Ib. **47**. 183; Jahrb. **10**. 97. 5) Ib. **18**. 118; **19**. 602 (1896).

$K_1 = 1{,}33$ für die Rk. $H_2O_2 = H_2O + O$
(nach Bredig und Walton)
$K_2 = 0{,}61$ für die Rk. $H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2$
(nach Noyes und Scott).

Ist für beide Rkk. die Zwischenrk. I gschw-bestimmend, so müssen in beiden Fällen die zweiten Rk-stufen sehr rasch verlaufen. Diese lauten

im ersten Falle $OJ' + H_2O_2 = H_2O + O_2 + J'$,
im zweiten Falle $OH' + 2H^{\cdot} + J' = H_2O + J_2$.

Da bei der ersten Rk. nur die Hälfte der insgesamt zersetzten H_2O_2 in die langsam verlaufende Zwischenrk. eintritt, so muß die Gschw. der ersten Rk. genau doppelt so groß sein als die der zweiten, was mit dem experimentellen Befund $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}33}{0{,}61} = 2{,}2$ gut übereinstimmt. Damit ist also bewiesen, daß beide Rkk. über dieselbe Zwischenrk. verlaufen; daß diese in der Hypojodatbildung besteht, ist aus chem. Gründen sehr wahrscheinlich. Auch die Oxydation von Thiosulfat durch H_2O_2 verläuft unter dem katalytischen Einfluß von Jodionen genau so rasch wie die Oxydation der äqu. Jodmengen bei gleichen Konzz. Dieses Ergebnis kann zwar aus den Gschw-Messungen von Harcourt und Esson[1] nicht berechnet, jedoch durch eine einfache Versuchsordnung gezeigt werden. Auch diese Rk. verläuft daher unter intermediärer Bildung von Hypojodit.

Auch die elektrolytische Oxydation von Thiosulfat wird durch Katalysatoren beeinflußt. Über die diesbezüglichen ausführlichen Versuche von C. J. Thatcher[2] wird an anderer Stelle berichtet. Hier sei nur hervorgehoben, daß der Anoden-Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ nicht direkt vor sich geht, sondern auf der intermediären Wirkung eines Oxydationsmittels, vielleicht des entladenen Sauerstoffs beruht. Als positiver Katalysator dieser Oxydation wirkt vornehmlich Pt-Moor, als Gift Quecksilbercyanid.

Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd wird auch von Ra-Salzen beschleunigt. H. J. H. Fenton[3] setzte zu einer 0,225 n. H_2O_2-Lsg. 50 mg $RaBr_2$ und erhielt eine Verdoppelung der Rk-gschw. Der Rk-verlauf war nicht genau der monomol., da die nach der Gleichung erster Ordnung berechneten Konstt. mit Fortschritt der Rk. zunahmen. Dieselbe Unregelmäßigkeit ist bei kolloidalem Pt bei Abwesenheit von Elektrolyten beobachtet worden.

---

1) Phil. trans. 157. 117 (1867).
2) Z. physik. Chem. 47. 641.
3) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12. V, 424.

A. Slater untersuchte die Zersetzung von Äthylenjodid unter dem Einfluß von Jodionen.[1] In wäss-alkoholischer Lsg. zersetzt sich Äthylenjodid bei Ggw. von Jodiden quantitativ in Äthylen und Jod und zwar nach einer monomol. Gleichung. Die Gschw-konst. ist proportional der Konz. der katalysierenden Jodionen. Auch die Zersetzung von Methyljodid, Isopropyljodid, Äthyljodacetat und Bromjodäthylen wird durch J'-Ionen beschleunigt. Die letztere verläuft nach der Gleichung $C_2H_4JBr + KJ = C_2H_4 + J_2 + KBr$, ihr Temp-koeffizient ist 2,5 für 10°. Die Gschw. dieser Rk. beträgt etwa den dritten Teil derjenigen der Äthylenjodidzers.; daher kann dieses letztere kein Zwischenprodukt sein.

Auf organisch-synthetischem Gebiete sind Katalysatoren von jeher angewendet, doch noch nicht oft vom dynamischen Standpunkte studiert worden. Dies tut E. Stern in einer auf Anregung von Bredig unternommenen Arbeit über die chemische Kinetik der Benzoinsynthese.[2] Bei Ggw. von Cyankalium kondensiert sich Benzaldehyd zu Benzoin nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5CHO = C_6H_5CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Das Cyankalium tritt nicht in die Rk-produkte ein, spielt also die Rolle eines Katalysators. Ob es zur Bildung von Zwischenprodukten dient, ist durchaus hypothetisch und kann vielleicht durch Auffindung der Zeitgesetze, nach denen die Rk. verläuft, entschieden werden. Die analytische Bestimmung der Rk-bestandteile gelingt durch Destillation des Aldehyds mit H_2O-Dampf und Oxydation des zurückbleibenden Benzoins mit Fehlingscher Lsg., durch die es in Benzil übergeführt wird. Das ausgeschiedene Cu_2O muß reduziert und gewogen werden. Zur beliebigen Unterbrechung der Rk. genügt der Zusatz von Säure. Als Lsg-mittel diente in den meisten Fällen 66 vol-proz. Alkohol. Der Benzaldehyd wurde stets in einem H-Strom destilliert. Durch Konstanterhaltung der Katalysatormenge und Variation der Anfangskonzz. von Benzaldehyd ergab sich bei 60°, daß die Rk. nach dem Gesetz der 2. Ordnung verläuft, wie es die obige Gleichung fordert. Bei langdauernden Versuchen treten zum Schluß Nebenrkk. auf, die ein Fallen der Konstt. hervorrufen. Die Gschw. ist proportional der Konz. des Cyankaliums, und zwar der der Cyanionen. $Hg(CN)_2$ und $Zn(CN)_2$, die kein CN'-Ion bilden, katalysieren die Rk. nur in ganz geringem Grade, während sich NaCN und $Ba(CN)_2$ wie KCN verhalten. Auch quantitativ wurde dieser Schluß bestätigt; durch Zusatz von $Hg(CN)_2$ und AgCN werden Cyanionen unter

1) Proc. Chem. Soc. **20**. 221. 2) Z. physik. Chem. **50**. 513.

Komplexbildung weggefangen und dementsprechend die Gschw. der Rk. gehemmt.

Bilden Benzaldehyd und Cyanionen ein Zwischenprodukt, so kann möglicherweise die Leitf. von Cyankalium-Lsgg. durch den Zusatz von Benzaldehyd verändert werden. Bei 60° ist dieselbe kaum merklich, bei 0° beträgt sie jedoch 30%. Daraus geht hervor, daß das event. auftretende Zwischenprodukt (vielleicht Mandelsäurenitrit) bei 60° nur in ganz geringer Konz. vorhanden sein kann. Mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols steigt die Rk-gschw.; ebenso ist sie bei Anwendung von Äthylalkohol größer als von Methylalkohol. Freies Alkali ist ohne Einfluß, freie Blausäure wirkt hemmend. Von allen über den Mechanismus der Benzoinsynthese aufgestellten Theorien sind daher diejenigen aufzugeben, welche nicht gleichzeitig die Anwesenheit von Alkali und Blausäure voraussetzen.

Die katalytische Wirkung von Metallchloriden ist im Berichtsjahre von H. Goldschmidt und H. Larsen behandelt worden.[1] Als Beispiel diente zunächst die Chlorierung von Nitrobenzol zu m-Nitrochlorbenzol. Bei 50° ist die Rk-gschw. die einer monomol. Rk. und proportional der Konz. des Chlorides, sowohl für $SnCl_4$, $AlCl_3$ und $FeCl_3$. Der Temp-koeffizient ist klein, er beträgt nur 1,35 für 10°. $FeCl_3$ wirkt am stärksten, $AlCl_3$ etwa 31 mal stärker als $SnCl_4$.

Auch die Friedel-Craftssche Rk. wurde studiert an der Hand des Beispieles

$$CH_3OC_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = CH_3OC_6H_4CH_2C_6H_5 + HCl.$$

Das Anisol wurde deswegen gewählt, weil $AlCl_3$ in ihm llsl. ist. Auch hier zeigte sich der monomol. Rk-verlauf und Proportionalität zwischen Gschw-konst. und Katalysatormenge.

Die Kinetik der Zuckerinversion ist von jeher zum Studium der Massenwirkung und der Katalyse benutzt worden. Doch hat sich gezeigt, daß die nach der monomol. Rk-gleichung berechneten Konstt. gewöhnlich bis zu einem Maximalwert ansteigen. J. W. Mellor und L. Bradshaw diskutieren die Gründe dieser Abweichung.[2] Die Annahme Kullgrens, daß die bei der Zersetzung des Invertzuckers entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen einen autokatalytischen Einfluß ausüben, genügt nicht. Denn der Zusatz von Dextrose oder Lävulose zum Rk-gemisch verändert, wie Versuche zeigen, die Gschw-konst. nur unwesentlich. Weit wahrscheinlicher ist es, daß

1) Z. physik. Chem. 48. 424; cf. Jahrb. 10. 101.

2) Ib. 48. 353.

die gebildete Dextrose und Lävulose birotierend sind, d. h. sich nachträglich in andere drehende Modifikationen umwandeln; die Gesamtgschw. setzt sich dann aus der Gschw. einer monomol. Hauptrk. und der zweier ebenfalls monomol. Nebenrkk. zusammen, deren Konstt. einzeln jedoch nicht experimentell bestimmbar sind. Wohl aber wird dies bei der Hydrolyse der Gentianose möglich. Nach Bourquelot[1] geht diese bei Ggw. von Invertase und Emulsin in 2 Stufen vor sich, nämlich

$$\underset{\text{Gentianose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Gentiobiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \quad . \; . \quad (1)$$

$$\underset{\text{Gentiobiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2\,\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Ist nur Invertase vorhanden, so geht nur Rk. (1) vor sich, bei Ggw. von nur Emulsin nur (2), ihre Gschww. müssen also einzeln zu bestimmen sein.

Im Vorjahre hatte Kullgren die Vermutung ausgesprochen[2], daß die Änderung der Inversionsgschw. mit der Temp. durch eine Erhöhung des Diss-grades des Rohrzuckers und des Wassers zu erklären sei und diese Annahme durch Berechnungen gestützt. H. Euler weist jedoch nach, daß die Rechnungen Kullgrens falsch sind.[3] Die von diesem benutzte Diss-wärme des Rohrzuckers ist nämlich die der Rk. $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{21}O_{11}' + H^{\cdot}$. Diese Spaltung kann jedoch für die Inversionsgschw. nicht maßgebend sein, denn sonst müßte dieselbe ebenso wie die Konz. der Ionen $C_{12}H_{21}O_{11}'$ durch den Zusatz von Alkali vermehrt werden. Das Umgekehrte ist aber der Fall, die Inversion geht schneller, je mehr $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind. Daraus kann man schließen, daß die Basendiss. des Rohrzuckers, nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot} + OH'$ die Inversionsgschw. bestimmt. Dann ist die Zuckerinversion eine von den Rkk., bei welchen (nach einer früher von Euler entw. Theorie) die Katalyse in der Konz-vermehrung der sich umsetzenden Mol. besteht.

Der Einfluß von Alkalinitraten auf die Katalyse des Äthylacetats durch Salpetersäure ist von H. Lundén untersucht worden.[4] Die Methode war die übliche, im Ostwald-Luther beschriebene. Während bei der Zuckerinversion sich kein Unterschied zwischen Chloriden und Nitraten zeigt, erhöht bei der Äthylacetatverseifung das Nitrat die Rk-gschw. nur um halb soviel wie das Chlorid, nämlich um 2,3 % pro 0,1 Äquivalent. Die Wirkungen der $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$,

1) Ann. chim. phys. (7) **27**. 397 (1902).
2) Z. physik. Chem. **43**. 701; Jahrb. **10**. 143.
3) Ib. **47**. 353. 4) Ib. **49**. 189.

Cl' und NO_3'-Ionen kann man nun durch folgende Gleichungen darstellen:

$$K_{HCl} = Am_H (1 + am_H + bm_{Na} + cm_{Cl})$$
$$K_{HNO_3} = Am_H (1 + am_H + bm_{Na} + dm_{NO_3})$$

K ist die Rk-gschw. A, a, b, c, d sind Konstt. und m die Konzz. m_{Na} und m_K können vertauscht werden. Die Zahlenwerte sind

$$A = 304 (\pm 5),\ a + c = 0{,}34 (\pm 0{,}10),\ b + c = 0{,}58 (\pm 0{,}02),$$
$$a + d = 0{,}18 (\pm 0{,}02),\ b + d = 0{,}42 (0{,}06).$$

Auf der Naturforscherversammlung zu Breslau machte Wegscheider eine Mitteilung über die Veresterung der Benzolsulfosäure, nach welcher diese Rk. keine $H^{\cdot}$-Ionenwirkung ist. Eine Besprechung dieser Arbeit soll bis zum Erscheinen der ausführlichen Publikation verschoben werden.

Die von Bredig und Weinmayr[1] zuerst beschriebene periodische Kontaktkatalyse des H_2O_2 an Hg-Oberflächen ist von G. Bredig und E. Wilke[2] weiter untersucht worden. Die periodische Erscheinung tritt nur in nahezu neutraler Lsg. auf; in stark alkalischer erfolgt stürmische O-Entw., in saurer nur Oxydation des Hg. Sehr geeignet erwies sich eine verd. Lsg. von Na-Acetat, die ja infolge von Hydrolyse schwach alkalisch ist. Die Schwingungszeit wurde mit einem Chronometer beobachtet; sie beträgt etwa 200 bis 300 Sekunden für 10 Schwingungen. Gegen Temp-änderungen ist sie sehr empfindlich, sie erreicht bei etwa 20° ein Maximum. Bei Druckverminderung (Verb. des Rk-gefäßes mit der Luftpumpe) nahm sie meistens ab. Helle Belichtung durch Sonnenlicht ruft eine Beschleunigung der Schwingungen hervor. Im Zusammenhang hiermit steht jedenfalls das Ansteigen des Potentials, das eine Hg/H_2O_2-Elektrode gegen die Wasserstoffelektrode bei Belichtung zeigt (z. B. von 0,326 auf 0,386 Volt). Eine ähnliche Parallelität wurde bei der Elektrolyse von H_2O_2 zwischen einer Pt- und einer Hg-Elektrode beobachtet. Bei 70 Volt Spannung schwankte die einige Milliampère betragende Stromstärke gemeinsam mit den sichtbaren Erscheinungen, sowohl bei kathodischer wie anodischer Beladung der Hg-Oberfläche. Der Zusatz von Chloriden bewirkt schon in Konzz. von $^1/_{25000}$ bis $^1/_{50000}$ Mol. eine vollständige Lähmung der Katalyse. Die automatische Aufzeichnung der Schwingungsformen mit dem Sphygmographen ergab je nach den Versuchsbedingungen eine große Mannigfaltigkeit

1) Jahrb. **10.** 114; Z. physik. Chem. **42.** 601.

2) Verhandl. Naturhist. Med. Vereins Heidelberg 8. 165; Dissert. Wilke, Heidelberg 1904.

der Formen, die im Referat nicht wiederzugeben sind. Vff. weisen jedoch auf die Ähnlichkeit derselben mit den physiologischen Kurven des Blutdruckes und der Atmung hin.

G. Bredig und J. Weinmayr benutzen die katalytische Wirksamkeit des Hg zu einer Berechnung der minimalen Schichtdicke.[1] Zunächst beweisen sie durch Versuche, daß unter gleichen Umständen die Zeitdauer gleichen chem. Umsatzes für die Rk. $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ der katalysierenden Hg-Oberfläche umgekehrt proportional ist. Nun wird alkalische $HgCl_2$-Lsg. durch H_2O_2 bei Ggw. von kolloidalem Gold zu metallischem Hg reduziert, dieses umhüllt die Goldteilchen und wirkt dann als intensiver H_2O_2-Katalysator. Wird in einer solchen Lsg. mit bekanntem Gehalt an Hg die Zersetzungszeit von H_2O_2 bestimmt, so kann die Oberfläche des wirksamen Hg und somit die Größenordnung der Schichtdicke berechnet werden. Auf diese Weise ergab sich für diese Größe $d = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, eine Zahl, die mit der Größenordnung der Mol-dimension übereinstimmt. Dieser Wert wurde auf unabhängigem Wege bestätigt: Verringert man die Menge des Hg allmählich, so gelangt man zu einem Punkte, an dem die katalytische Wirksamkeit aufhört. Nach Betrachtungen von Overbeck[2] kann man annehmen, daß die ausgefällte Hg-Schicht dann dünner geworden ist als der Mol-durchmesser. Der Versuch ergab, daß dieses Aufhören der Katalyse bei einem Gehalt von $2 \cdot 10^{-7}$ g Hg in 30 ccm H_2O eintritt. Hieraus berechnet sich als maximale Schichtdicke $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm, wahrscheinlich ist der Wert noch kleiner. Ähnliche Zahlen haben Oberbeck, Tafel, Wiener, Quincke und Warburg für die Mol-größe erhalten.

Die H_2O_2-Zers. unter dem katalytischen Einfluß von kolloidalem Palladium ist ebenfalls von G. Bredig gemeinsam mit M. Fortner[3] studiert worden. Die Versuchsanordnung war die oft benutzte, der Rk-verlauf ebenfalls der monomol., der allerdings möglicherweise durch die Diffusionsgschw. des Superoxyds zu den suspendierten Kolloidteilchen zu erklären ist. Geringer Zusatz von Alkali steigert die Rk-gschw. enorm, ein Säuregehalt verlangsamt sie. Bei größerem Alkaligehalt wird ebenso wie bei der Pt- und Au-Katalyse das einfache Zeitgesetz ungültig, da dann das H_2O_2 nicht mehr in unverbundenem Zustande, sondern als Alkalisalz vorliegt. Die Menge Pd, die zur Hervorbringung einer meßbaren katalytischen Wirkung notwendig ist, ist sehr gering; sie ist schon bei

1) Boltzmann-Festschr. 839.
2) Wied. Ann. **31**. 337 (1887). 3) Ber. **37**. 798.

einer Verdünnung von 1 Grammatom in 410000000 Litern merklich. Durchleiten von H_2-Gas durch die kolloidale Lsg. erhöht ihre Wirksamkeit bedeutend; Pt wird ebenfalls, aber viel weniger durch H_2 aktiviert als Pd. CO wirkt, ebenso wie auf Pt, zunächst lähmend; bei Ggw. von H_2O_2 wird es jedoch allmählich verbrannt und hinterläßt eine Aktivierung. J_2, H_2S, $HgCl_2$, HCN, AsH_3 wirken ebenfalls stark lähmend, so daß alle bei der Pt-Katalyse beobachteten Analogien zur Fermentwirkung auch beim Pd zutreffen.

Th. Sl. Price und J. A. N. Friend untersuchten die Einwirkung von kolloidalem Pt auf Gemische der Caroschen Säure mit Wasserstoffsuperoxyd.[1] Die Rk. geht entweder nach der Gleichung

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2$$

oder $$H_2S_2O_9 + 2\,H_2O_2 = 2\,H_2SO_4 + H_2O + 2\,O_2$$ vor sich.

Im ersten Falle müßte der Rk-verlauf der bimol., im zweiten der trimol. sein, daher wurde die Rk-gschw. durch volumetrische Messung des entw. O_2 verfolgt. Es ließen sich jedoch nach keinem Schema Konstt. erhalten; vielmehr wuchsen diese während des Versuches, was vielleicht durch eine Aktivierung des Pt und durch eine nebenherlaufende selbständige Zers. der Rk-bestandteile zu erklären ist. Die Gschw. stieg im allgemeinen mit der Menge des Katalysators, doch konnte keine einfache mathematische Beziehung aufgefunden werden. Die Rk-gschw. ist von der Rührgschw. abhängig; sie ist also mindestens zum Teil durch eine Diffusion bedingt.

G. Petrenko fand einen katalytischen Einfluß des metallischen Pt auf die Zers. der Überschwefelsäure.[2] Bei der Elektrolyse von H_2SO_4 hängt nämlich die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ von der Beschaffenheit der Pt-Anode ab. Diese wird bei der Elektrolyse oxydiert und gewinnt dadurch katalytische Eigenschaften für die Zers. des $H_2S_2O_8$, wodurch die Ausbeute verringert wird. Iridium beschleunigt die Zers. noch mehr, so daß Ir-Elektroden zur elektrolytischen Darst. von $H_2S_2O_8$ ungeeignet sind. Die Ggw. von HCl erhöht die Ausbeute beträchtlich.

A. Pargotti und L. Zanichelli untersuchten die katalytische Wirkung von Platinschwarz auf Hydrazin[3] und kamen hierbei zu anderen Resultaten wie Tanatar.[4] Die Versuche wurden zunächst

---

1) J. Lond. Chem. Soc. **85**. 1526.
2) J. russ. psysik. chem. Ges. **36**. 1081.
3) Gaz. chim. **34**. I, 57.
4) Z. physik. Chem. **40**. 475; **41**. 37; Jahrb. **9**. 102. 103.

mit Sulfat ausgeführt. Bei längerer Einwirkung verliert das Pt-Schwarz seine katalytische Wirksamkeit, es wird inaktiv. Dieselbe Inaktivität erhält es, wenn es längere Zeit mit reinem H_2O gekocht wird, wenn es in Wasserstoffstrom erhitzt und wenn es ganz ohne Berührung mit Luft hergestellt wird. Beim Waschen und Trocknen an der Luft gewinnt es dagegen seine Aktivität wieder; diese ist um so größer, je feiner das Pt verteilt ist. Ein gegen Hydrazinsulfat inaktives Pt katalysiert H_2O_2 und NH_2OH energisch, seine Wirkung ist also auf alle diese Substanzen eine spez., und nicht, wie Tanatar angenommen, dieselbe. Auf Hydrazinsulfat wirkt offenbar ein Oxyd katalytisch, da Pt, wenn es reduziert wird, inaktiv ist.

Die Gschw. der Hydrazinsulfatzers. wurde volumetrisch durch Messung des entw. Stickstoffs verfolgt; sie wächst ungefähr proportional der Menge des Katalysators und der Konz. der Lsg.

Eine Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ in 100 ccm wird von 25 mg Pt in einer Stunde vollständig zersetzt. Die Hydrazinsalze anderer Säuren zeigen eine andere Zers-gschw. Diese ist bei den einsäurigen größer als bei den zweisäurigen. Die abdiss. freie Säure wirkt vergiftend auf den Katalysator. Säurezusatz wirkt im allgemeinen verlangsamend, doch nicht entsprechend der Konz. der freien $H^{\cdot}$-Ionen, sondern gemäß einer spez. Wirkung der Anionen. Am giftigsten sind die Halogenwasserstoffsäuren, ferner von org. Säuren Essigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure, ferner $HgCl_2$ und H_2S, und besonders H_2SO_4. Bei Ggw. von HNO_3 nimmt die Katalyse einen ganz anderen Verlauf als bei Anwesenheit aller anderen Säuren, vermutlich, weil dann eine andere Rk. vor sich geht, nämlich

$$N_2H_4 + 2O = 2H_2O + N_2,$$

doch werden weitere Mitteilungen hierüber vorbehalten.

Pd verhält sich ganz ähnlich wie Pt, doch wird es langsamer inaktiviert als dieses. Gegen Hydrazin unwirksames Pd katalysiert ebenfalls unverändert H_2O_2 und NH_3O.

Eine Erklärung der katalytischen Wirkung des Platinschwarzes ist von Vondrácek gegeben worden.[1] Durch die Arbeiten von Haber und Wöhler ist es bereits wahrscheinlich gemacht worden, daß die katalytische Wirkung des Pt-Schwarzes bei Oxydationsrkk. auf einer intermediären Sauerstoffabgabe und -aufnahme beruht. Vf. glaubt einen strikten Beweis hierfür gefunden zu haben. Der Einfachheit wegen wählte er zur Untersuchung die Zers. des

1) Z. anorg. Chem. **39**. 24.

Ammoniumnitrits, die nach Loew durch Pt-Schwarz beschleunigt wird. Die Zers-gschw. war ungefähr proportional der Pt-Menge, doch zeigten sich bei den einzelnen Parallelversuchen sehr starke Unregelmäßigkeiten, die auch nicht durch die anfängliche Absorption von Stickstoff durch den Katalysator erklärt werden konnten. Daher wurde Vf. zu der Ansicht geführt, daß die Rk. in zwei Etappen verläuft, deren erste in der Oxydation des NH_3 besteht, während als zweite eine Reduktion der salpetrigen Säure zu betrachten ist. Tatsächlich ergab sich auch, daß sowohl verd. NH_3-Lsg. (0,1 n.) wie Lsgg. neutraler NH_3-Salze von Pt-Schwarz unter Stickstoffentw. oxydiert werden und daß dieses hierbei etwa 3,15 % Sauerstoff abgibt. Hierbei tritt auch eine sichtbare Veränderung des Moores ein. Dieses reduzierte Pt-Schwarz vermag andererseits freie salpetrige Säure, nicht aber ihre Salze zu reduzieren. Auch $KClO_3$ und HNO_3 werden durch reduziertes Pt-Schwarz sofort reduziert. Nach diesen Versuchen ist die Auffassung Arndts[1] als die richtige zu bezeichnen, daß die Zers. des Ammoniumnitrits eine Rk. zwischen dem gesamten NH_4NO_2 und der freien salpetrigen Säure ist.

Vf. hat zwar den Nachweis erbracht, daß die Erklärung dieser Katalyse durch abwechselnde Reduktion und Oxydation des Pt-Schwarzes möglich ist, aber noch nicht bewiesen, daß sie tatsächlich schneller verläuft als die Zers. des NH_4NO_2 ohne Katalysator.

Auch die invertierende Wirkung von Pt-Schwarz auf Rohrzucker wird von Vondrácek auf seine Oxydationsfähigkeit zurückgeführt.[2] Schon Rayman und Sulc[3], ferner Plzák und Hušek[4] haben diese katalytische Fähigkeit beobachtet. Vondrácek weist nun nach, daß 1. kurz nach Einwirkung des Pt-Schwarzes die Rohrzuckerlsg. sauer wird, 2. daß der Katalysator nach einmaligem Gebrauch seine Fähigkeit verliert, 3. daß er sie ebenfalls verliert, wenn er mit NH_3-Lsg. reduziert ist, 4. daß er durch Erhitzen an der Luft wieder aktiv wird. Dies wird durch folgende Tabelle von Drehungswinkeln illustriert. I bedeutet den ursprünglichen Katalysator, II den einmal benutzten inaktiven, III den wiederaktivierten.

	I	II	III
0 Stunden	+ 9,55°	+ 9,55°	+ 9,55°
4 „	+ 0,20°	+ 9,95°	+ 1,30°
6 „	— 1,15°	+ 9,25°	+ 0,20°
7 „	— 2,15°		
8 „	— 2,65°	+ 9,10°	— 1,20°

1) Z. physik. Chem. **39**. 64; **45**. 571.
2) Ib. **50**, 560. 3) Ib. **21**. 481 (1896). 4) cf. S. 153.

Die bei der Einwirkung entstehende Konz. von H'-Ionen genügt, um die Inversion auch nach Herausnahme des Katalysators zu Ende zu bringen. Die katalytische Kraft des Pt-Schwarzes besteht daher wahrscheinlich nur in der Produktion von invertierenden H'-Ionen.

Über den Mechanismus der H_2O_2-Katalyse durch kolloidale Pt-Lösung bringt L. Liebermann einige Aufklärungen.[1] Nach seinen Versuchen enthalten kolloidale Pt-Lsgg. stets aktiven Sauerstoff, der z. B. durch KJ-Lsg. oder Indigo nachgewiesen werden kann. Durch Einleiten von Stickstoff oder Wasserstoff verringert sich die Menge des aktiven Sauerstoffs, ebenso durch Erhitzen. In gleichem Maße nimmt die katalytische Wirksamkeit der Lsg. ab. Unter Umständen kann diese jedoch auch durch Einleiten dieser Gase aktiviert werden. Wasserstoff verwandelt die gewöhnlich rehbraune Färbung der Lsg. in eine schwarzbraune, ruft also wahrscheinlich eine mol. Veränderung hervor. Erhitzte Lsgg., die in Berührung mit Luft oder Sauerstoff erkalten, zersetzen rascher H_2O_2 als solche, die nach dem Erhitzen mit H_2 oder N_2 behandelt werden. Aus all diesem geht hervor, daß der Sauerstoff bei der H_2O_2-Zers. durch Pt eine wesentliche Rolle spielt. Ein anfänglich vorhandenes Pt-Peroxyd leitet wahrscheinlich die Katalyse ein, indem es, wie alle Superoxyde, H_2O_2 zersetzt. Eine direkte reduzierende Wirkung des Pt auf das H_2O_2, wie sie Bredig annimmt, scheint dem Vf. unwahrscheinlich.

L. Lindet untersuchte die Einwirkung verschiedener Metalle auf Rohrzuckerlösung.[2] Am schnellsten invertierten Cu, Sn, Pb, Bi, langsam Sb und Al, während Ni, Cr, As, Au, Pt, Ag, Hg sich indifferent verhielten und Co, Fe, Cd, Mg, Zn sogar hemmend wirkten. Aber nicht die Metalle, sondern wahrscheinlich ihre bei Berührung mit der Lsg. gebildeten Hydroxyde sind der katalysierende Bestandteil; sind diese stark basisch, so wirken sie verzögernd. Daher sind die Edelmetalle indifferent.

Ganz ebenso ist nach Lindet der beschleunigende und verzögernde Einfluß gewisser Metalle auf das Rosten des Eisens zu erklären.[3] Vf. setzte Fe in Ggw. von Metallen der Einwirkung von lufthaltigem Wasser aus. Nur Cu wirkte beschleunigend (cf. S. 133), Zn, Sn, Pt, Mn, Al, Mg dagegen verzögernd. As verhindert in großen Mengen vollständig die Oxydation. NaCl, KCl,

1) Ber. **37**. 1519; Pflügers Archiv **104**. 119.
2) C. r. **138**. 508. 3) C. r. **139**. 859.

NH_4Cl verdoppeln ihre Gschw., auch Zucker, Phenol und Resorcin vermehren sie, Methylsalicylat dagegen vermindert sie.

In einer schon oben erwähnten Arbeit hatten sich Fr. Plzák und B. Hušek[1] das Problem gestellt, die von Sulc beobachtete Erscheinung aufzuklären, daß nämlich Palladium in Ggw. von sehr verd. Salz- und Schwefelsäure die Inversion des Rohrzuckers verlangsamt. Diese Beobachtung wurde in $^1/_{500}$ n. HCl und pulverigem Pd bestätigt. Wurde das Metall jedoch mit HCl ausgekocht, gewaschen und an der Luft geglüht, so nahm die verzögernde Kraft ab. Vollständig im H-Strome reduziertes Pd übt ebenfalls keine verzögernde Wirkung aus. Vollständig reines, bei 100° getrocknetes Pd beschleunigt die Inversion in rein wäss. Lsg. Wird das Pd einige Stunden an der Luft geglüht, so tritt die Gschw-erhöhung erst nach einigen Stunden auf. Die katalytische Wirkung von Pt ist bei weitem größer als die von Pd; doch tritt sie bei geglühtem Pt ebenfalls erst nach einigen Stunden auf. Wahrscheinlich ist das katalytische Agens bei beiden Stoffen nicht das reine Metall, sondern das beim Trocknen bei 100° gebildete Oxyd, welches beim Glühen zerstört wird.

Schon oft ist nachdrücklich darauf hingewiesen worden, daß die katalytische Wirkung des Pt, und besonders des Pt-Schwarzes, durchaus der Wirkungsweise org. Fermente zu vergleichen sei. Einen neuen wichtigen Beitrag zu dieser Frage bringt C. Hugh Neilson durch eine Untersuchung über die Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Pt-Schwarz.[2] Äthylbutyrat wird durch Pt-Schwarz ebenso gespalten wie durch Lipase, nur etwas langsamer, die Gschw. wächst mit der Menge des Pt-Schwarz, der Temp. und der Zeit. Das Temp-optimum liegt bei 50°, nur wenig höher als für Lipase (45°). Antiseptica, wie Chloroform, Toluol, Thymol, Salicylsäure, Formaldehyd, Phenol, Cyankalium, $AgNO_3$ und $HgCl_2$ beeinflussen das Pt-Schwarz ebenso wie Lipase, nur NaF und HCN verhalten sich versch. Ersteres wirkt nicht auf Pt-Schwarz, letzteres nicht auf Lipase. Auch die entgegengesetzte Rk., die Esterbildung aus Alkohol und Buttersäure, wird durch beide Katalysatoren hervorgerufen, doch ist die Ausbeute an Ester nur gering.

Gemeinsam mit Orville H. Brown behandelt Neilson den Einfluß von Salzen auf die katalytischen Fähigkeiten sowohl des Pt gegen H_2O_2 wie des Pankreassaftes gegen H_2O_2 und Äthylbutyrat.[3] $\frac{n}{8}$-Lsgg. von KCl, NH_4Cl, LiCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$,

1) Z. physik. Chem. **47**. 733.
2) Am. J. Physiology **10**. 191.
3) Ib. **10**. 225, 335.

$BaCl_2$, $MgCl_2$, $CoCl_2$ und $AlCl_3$ verzögern stets die Zers. des H_2O_2 durch Pt, in $^1/_{512}$ n. Lsg. sind sie wirkungslos. Ihre Giftwirkung muß auf Rechnung ihrer Kationen geschoben werden. Ähnlich verhalten sich die Na-Salze der einbasischen anorg. Säuren, während Na_2SO_4, Na_2HPO_4 und die Na-Salze der anorg. Säuren, besonders der Ameisensäure, Valeriansäure, Oxalsäure und Zitronensäure die Rk. beschleunigen. Das Konz-optimum dieser Salze liegt in der $^1/_{64}$ n. Lsg. Ganz ähnlich ist die Wirkung der Salze auf die Zers. von H_2O_2 und Äthylbutyrat durch Pankreasferment, doch kommen auch einige Abweichungen vor. So hemmt z. B. $NaNO_3$ und $NaClO_3$ die H_2O_2-Zers. stark, während diese Salze auf die Esterverseifung ohne Einfluß sind. Trotz dieser wenigen Ausnahmen ist ein enger Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen erwiesen.

Eine Gasrk., die durch einen heterogenen festen Katalysator beschleunigt wird, stellt die Zersetzung des Antimonwasserstoffs dar, deren Gschw. von A. Stock und O. Guttmann verfolgt wurde.[1] Die Rk. geht nach der Gleichung $2SbH_3 = Sb + 3H_2$ unter Ausscheidung von festem Sb und unter Druckzunahme (bei konst. Vol. und konst. Temp.) vor sich. In einem ganz reinen Glasgefäß mit glatter Oberfläche ist die Zers-gschw. zunächst sehr gering. An etwaigen kleinen Unebenheiten setzen sich die ersten Sb-Spuren ab und allmählich wird die Gschw. schneller und schneller. Die Rk-isotherme (Zeit = Abszisse, umgesetzte Menge = Ordinate) hat daher die Form eines S. Benutzt man rauhe, z. B. mit Flußsäure angeätzte Glasoberflächen, oder bedeckt man die Innenwand des Gefäßes dadurch mit Sb, daß man in ihm eine Zers. von SbH_3 bei höherer Temp. vor sich gehen läßt, so beginnt der Anstieg der Gschw. weit früher, aber die S-Form wird nicht ganz verdeckt. Das ist erst dann der Fall, wenn sich in demselben Gefäß ein in der Kälte entstandener Sb-Spiegel abgesetzt hat. Denn dann hat die Gschw. am Anfang ihren maximalen Wert und der Rk-verlauf ist ein normaler. Die Ursache hierfür liegt in der versch. Wirksamkeit der Katalysatoren. In der Kälte gebildetes Sb beschleunigt offenbar mehr als in der Wärme entstandenes. Ersteres besteht, wie die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, aus kleinen, durch Zwischenräume voneinander getrennten Kriställchen, letzteres aus einer zusammenhängenden Oberfläche. Die Berechnung der Rk-ordnung aus der Gschw. ist nicht angängig, weil die Rk. wahrscheinlich nur an der Oberfläche des festen Katalysators mit großer Schnelligkeit verläuft. Die gem. Rk-gschw.

1) Ber. **37**. 901.

ist daher wie in den von Brunner[1] untersuchten Fällen eine Diffusionsgeschwindigkeit. Auch bei der von Bodenstein untersuchten Knallgaskatalyse[2] geht die Rk. vermutlich unmittelbar an der Oberfläche des Pt sehr rasch vor sich, während die an ihr beteiligten Gase nur langsam herandiffundieren können. Da der Antimonwasserstoff nur ein Gas ist und sich ohne große Wärmeabgabe zersetzt, so ist seine Zers. ein besonders einfaches Beispiel zum dynamischen Studium heterogener Katalyse.

Im Anschluß an diese Abhandlung macht M. Bodenstein darauf aufmerksam[3], daß die Zers. des Antimonwasserstoffs ein typischer Fall einer Autokatalyse ist und der für diese gültigen Gschw-gleichung folgt. Diese lautet in bekannter Bezeichnungsweise

$$\frac{dx}{dt} = k(m+x)(a-x) \text{ und integriert}$$

$$k = \frac{1}{(m+a)t} \ln \frac{m+x}{m} \cdot \frac{a}{a-x}.$$

Die Berechnung ergibt, daß der Ausdruck k für die meisten der von Stock und Guttmann veröffentlichten Versuchsreihen vorzüglich konst. ist. Dies ist aus zwei Gründen sehr überraschend. Einmal verlaufen Gasrkk., die zur Absch. von festen Körpern führen, selten so regelmäßig, zweitens ist in obiger Gleichung die Gschw. der Menge des gebildeten Katalysators proportional gesetzt, während sie seiner Oberfläche nach wirksam sein müßte. Dieser Widerspruch wird durch die Annahme behoben, daß sich das Sb in sehr kleinen Kriställchen absetzt, so daß Masse und Oberfläche einander proportional werden. Die Rk. ist völlig analog der von Cohen[4] studierten Zers. des AsH_3 und PH_3, für die, wenn sie autokatalytisch verlaufen, dieselbe Gschw-gleichung bestätigt wird, und der in wäss. saurer Lsg. stattfindenden Zers. von Natriumthiosulfat, bei welcher der gebildete Schwefel sich als heterogener Katalysator abscheidet, nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + HCl = NaCl + NaHSO_3 + S.$$

Nach den Messungen von Foussereau[5] berechnet Bodenstein den Ausdruck k der obigen Gleichung und findet ihn ebenfalls konst. Auch das berechnete Gschw-maximum stimmt mit dem beobachteten gut überein.

---

1) Siehe S. 126.
2) Z. physik. Chem. **46**. 725; Jahrb. **10**. 108.
3) Ib. **49**. 41; Ber. **37**. 1361.
4) Ib. **20**. 303 (1898).
5) Ann. chim. phys. (6) **15**. 533 (1888).

Da alle diese Rkk. so genau nach den theoretisch beobachteten Gschw-gleichungen verlaufen, hält es Bodenstein im Gegensatz zu Stock und Guttmann noch für zweifelhaft, ob ihre Gschww. lediglich Diffusionsgschww. seien; es sei nicht einzusehen, warum die chem. Rkk. selbst so rasch verlaufen, während Nernst und Brunner andererseits nur Ionenrkk. untersucht hätten.

Stock und Guttmann erheben gegen die Berechnungen Bodensteins Einwendungen.[1] Die Sb-Oberfläche ist keineswegs seiner Masse proportional, denn es bilden sich relativ dicke zusammenhängende Schichten. Zudem ist die Rechnungsweise ziemlich willkürlich, weil die Konst. m nur durch Probieren gefunden wurde. Daß die gemessenen Gschww. Diffusionsgschww. sind, wird durch die Kleinheit der Temp-koeffizienten für die Zers. von AsH_3 und PH_3, bezüglich 1,23 und 1,2 für 10°, wahrscheinlich gemacht. Vff. halten überhaupt eine theoretische Diskussion des Zahlenmaterials für verfrüht, bis ihre ausführlicheren Messungen abgeschlossen vorliegen.

W. Ipatiew hat seine Untersuchungen[2] über katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen fortgesetzt.[3] Die früheren Versuche waren bei gewöhnlichem Druck ausgeführt worden, die Rk-gase strichen durch erhitzte Röhren; jetzt benutzte Vf. ein verschlossenes Rohr aus weichem, schmiedbarem Stahl, welches bei 625° mehrere 100 Atmosphären aushielt. Das Rohr wurde mit Alkoholen gefüllt und über die kritische Temp. erhitzt. Dann entspricht die Gschw. der Druckzunahme der Zers-Gschw. Die Eisenwand des Rohres dient hierbei als Katalysator. Bei allen Alkoholen ist das Produkt aus Druckzuwachsbeschleunigung und der Zeit, nach welcher das Druckmaximum erreicht ist, unabhängig von der Temp., aber abhängig von dem Katalysator. Die Zers. der primären Alkohole verläuft bei gewöhnlichem Druck unter H_2-Abspaltung und Aldehydbildung, bei hohem Druck treten Komplikationen in Gestalt von K-Wasserstoffen auf; z. B. entstand aus Äthylalkohol u. a. eine Fl., die bei 70 bis 80° siedet, Brom entfärbt, aber noch nicht identifiziert werden konnte. Bei erhöhtem Druck ist die Bildung bezw. Stabilität von intermediären Produkten erhöht. Im allgemeinen werden die Rk-gase mit steigendem Druck reicher an K-Wasserstoffen und ärmer an Wasserstoff. Die Zers. des Methylalkohols beginnt erst bei relativ hoher Temp., nämlich bei 450°. Es bilden sich große Mengen

---

1) Ber. **37**. 1957; Z. physik. Chem. **50**. 111.
2) Ber. **36**. 2016; Jahrb. **10**. 118.
3) Ber. **37**. 2961.

von Methan, ferner ebenfalls jene oben erwähnte Fl. Der Einfluß des Druckes auf die Zers. der Alkohole ist jedenfalls von Wichtigkeit für die Theorien über die Entstehung des Naphta.

In einer früheren Abhandlung war gezeigt worden, daß beim Durchleiten von Äthylalkoholdampf durch ein mit Al_2O_3 gefülltes Cu-Rohr Äthylen und H_2O entsteht. Bei Anwendung von hohem Druck bilden sich jedoch beträchtliche Mengen von Äthyläther.[1] Es zeigte sich, daß die Bildung von Anhydriden, d. h. der einfachen Äther, in Ggw. von Tonerde allen primären und sekundären Alkokolen eigen ist, daß diese Rk. umkehrbar ist und zu einem Gleichgewicht führt. Die Tonerde wirkt hierbei wasserentziehend. Es kommt daher dem Katalysator die Fähigkeit zu, Wärmeenergie in chem. Energie umzuwandeln (?). Sehr stark geglühte Tonerde, die in Alkalien und Schwefelsäure unlsl. ist, hat die katalytische Fähigkeit verloren. Je höher die Temp. des Rk-gemisches ist, um so mehr verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Äthylenkohlenwasserstoffs. Die Zers-gschw. der tertiären Alkohole bei Ggw. von Tonerde ist achtmal, die der sekundären Alkohole viermal größer als die der primären. Im umgekehrten Verhältnis zur Gschw. steht die zur Zers. notwendige Energiemenge (cf. S. 106).

Auch P. Sabatier hat seine Versuche über die Katalyse org. Gasrkk. durch Metalle fortgesetzt und gemeinsam mit Alph. Mailhe die Einwirkung von reduziertem Ni in Gegenwart von Wasserstoff auf die Halogenderivate untersucht.[2] So bildet sich aus Monochlorbenzol und H bei 270° C_6H_6 und HCl, daneben etwas Diphenyl; Einführung weiterer Cl-Atome in den Benzolkern erhöht die Rk-temp., Methyl- und OH-Gruppen erniedrigen sie. Br- und vor allem J-Derivate werden weit schwieriger reduziert. Die Ursache ist, daß das intermediär gebildete NiJ_2 von H_2 bei Ggw. von Jodbenzol nicht wieder reduziert wird. Wohl aber geschieht dies durch reinen H_2; zur Reduktion von C_6H_3J muß man daher abwechselnd ein Gemisch von C_6H_3J und H und reinen H über Ni leiten.

Bei den aliphatischen Halogenderivaten wird nicht das Cl durch H ersetzt, sondern es bildet sich entweder ein ungesättigter K. W. oder die Molekel zerfällt vollkommen. Bei den primären Halogenverbb. kondensieren sich die Spaltstücke meistens zu einem sekundären oder tertiären Chlorderivat; die Dihalogenverbb. werden durch

1) Ber. 37. 3986.

2) C. r. 138. 29, 407.

Ni leicht zu HCl, H und C zerlegt. $CHCl_3$ zerfällt bei 270° in HCl und C, CCl_4 spaltet sich nach der Gleichung

$$2CCl_4 + H_2 = C_2Cl_6 + 2HCl.$$

Die katalytische Wirksamkeit des Ni scheint sich darauf zu beschränken, die Zers-temp. herabzusetzen.

Nach Sabatier und J. B. Senderens[1] gelingt mit Hilfe von Ni bei 190° die direkte Hydrierung des Anilins. Unter Absorption von H und Entw. von NH_3 entsteht ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen von Cyklohexamin $C_6H_{11}NH_2$, Dicyclohexamin $C_{12}H_{23}N = C_6H_{11}NHC_6H_{11}$ und Cyclohexylanilin $C_6H_5NHC_6H_{11}$. Diphenylamin liefert entsprechend Cyclohexylanilin und Dicyclohexylamin. Bei 250° dagegen wird Diphenylamin in NH_3 und Cyclohexan gespalten. Die Methyl- und Äthylaniline werden zwischen 160 und 180° glatt zu den Hexahydroverbb. reduziert. m-Toluidin dagegen bildet wie Anilin drei entsprechende Verbb., doch nimmt die Aktivität des Ni während der Hydrierung des Toluidins infolge der Bildung schwerflüchtiger Produkte ab.

Fermentwirkung. — Zur dynamischen Untersuchung der Fermentwirkung ist nach wie vor vornehmlich die H_2O_2-Zers. studiert worden.

L. Liebermann findet beträchtliche Unterschiede in der Wirkung der Fermente und des kolloidalen Pt.[2] Während nämlich letzteres nur durch Vermittelung des atmosphärischen Sauerstoffs zu wirken scheint, ist eine direkte Wirkung des Fermentes auf H_2O_2 wahrzunehmen. Zur Verwendung kamen pflanzliche und tierische Katalasen, die Rk. wurde durch manometrische Messung des Druckes verfolgt, den das entstehende Sauerstoffgas ausübte. Besonders wirksame Fermente ließen sich aus Fettgewebe ausziehen. Das Ferment reagiert wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Fermentoxydes.

Über die chemische Natur der Milchkatalase liegen Versuche von E. Reiss vor.[3] Sie läßt sich gemeinsam mit den Fettkügelchen zentrifugieren, jedoch aus dem Rahm durch H_2O und physiologische NaCl-Lsg. ausziehen. Ihre Bindung an die Fettkügelchen ist wahrscheinlich nur eine physikalische, hervorgerufen durch Oberflächenwirkungen; denn auch durch Kieselguhr kann sie der Milch entzogen werden. Ihre Wirksamkeit nimmt im Laufe der H_2O_2-Zers. ab.

1) C. r. **138**. 457, 1257. 2) cf. S. 152. 3) Z. klin. Med. **56**. Heft 1.

G. Senter studiert in Fortsetzung seiner früheren Abhandlung[1] die Einwirkung von Giften auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämase.[2] Säuren hemmen ungefähr entsprechend ihrem Diss-grade; doch ist auch ein Einfluß der Anionen nachzuweisen, z. B. ist KNO_3 fast ebenso giftig wie HNO_3. In den Halogensalzen wirkt nur das Anion hemmend, Na_2SO_4 und Na-Acetat beschleunigen die Zers. ein wenig. Sehr verd. Alkali ($< ^1/_{2000}$ n.) verhält sich indifferent. Von Oxydationsmitteln zerstört $KClO_3$ allmählich das Enzym selbst, indem es die Gschw-konst. nicht nur ihrem absoluten Werte nach, sondern auch während einer Versuchsreihe vermindert. $KClO_4$ und $K_2S_2O_8$ haben diese Wirkung nicht. Die entgegengesetzte Erscheinung, ein Steigen der Rk-konst., wird bei H_2S beobachtet; offenbar wird dasselbe während der Rk. oxydiert und seine Giftwirkung zerstört. Stark giftig sind As_2O_3, $HgCl_2$ und $HgBr_2$, dagegen nicht $Hg(CN)_2$, CO und Jod in wäss. Lsg., während es als J_3'-Ion die Zers. hemmt.

Die kolloidalen Enzymlsgg. stellen ein heterogenes System dar; daher sind in ihnen die Rk-gschww. im Anschluß an Nernst als Diffusionsgeschwindigkeiten aufzufassen, wenn die chem. Rk. selbst rasch genug verläuft. Dies ist nach Senters Ansicht bei der H_2O_2-Zers. der Fall. Hierfür spricht die Tatsache, daß die Gschw. in verd. H_2O_2-Lsg. verhältnismäßig größer ist. Die Giftwirkung dagegen beruht auf der chem. Wechselwirkung zwischen Enzym und Fremdkörper.

M. Gonnermann hat Versuche über die Giftwirkung bei der Spaltung von Amiden und Glykosiden durch Fermente angestellt.[3] Zur Verwendung kamen Emulsin und tierische Fermente, als Zusätze KCl-Lsg. (25 proz.), Chininchlorid-Lsg. (4 proz.) und $(NH_4)_2SO_4$ (25 proz.). Die Resultate sind tabellarisch angeordnet; sie zeigen, daß die Giftwirkung spez. sowohl für das Ferment wie für den zu spaltenden Stoff ist.

E. F. Armstrong hat eine Reihe von Untersuchungen über die Gschw. der durch sukroklastische Enzyme hervorgerufenen Rkk. angestellt.[4] Unter sukroklastischen Enzymen sind solche zu verstehen, welche Disaccharide hydrolysieren. Zur Verwendung kamen Laktase und Emulsin zur Spaltung von Milchzucker, Maltase zur Hydrolyse von Maltose. Die Versuche wurden bei dem Temp-

1) Z. physik. Chem. **44**. 257; Jahrb. **10**. 120.
2) Proc. Lond. R. Soc. **74**. 201.
3) Pflügers Arch. **103**. 225. 4) Proc. R. Soc. Lond. **73**. 500, 516.

optimum von 35 bezw. 30° ausgeführt, die Rk-produkte durch Reduktion von Kupferlsgg. bestimmt. Bei höherer Zuckerkonz. und geringer Enzymmenge ist die Rk-geschw. konstant, bei großer Enzymmenge jedoch proportional der Zuckerkonz., wie es die Theorie verlangt. Bei nicht zu hoher Enzymkonz. ist die Gschw. auch dieser proportional. Die Produkte der Hydrolyse vereinigen sich mit den Enzymen und setzen sie schließlich außer Tätigkeit. Die Hydrolyse besteht zunächst in einer Verb. zwischen Zucker und Enzym. Der Zucker verteilt sich zwischen dem Enzym und dem Wasser und diese Annahme ist imstande alle Komplikationen des Rk-verlaufes zu erklären. Zwischen den einzelnen Enzymen bestehen spez. Unterschiede.

Die Beeinflussung der Rk. durch die Produkte der Hydrolyse beruht ebenfalls auf einer chem. Bindung des Enzyms. So wird die Hydrolyse des Milchzuckers durch Galaktose verlangsamt, Glukose oder Fruktose sind wirkungslos. Im Anschluß an Beobachtungen von Emil Fischer wird die Ansicht entwickelt, daß die ganze Zuckermolekel von der Enzymmolekel umschlungen wird.

Gemeinsam mit R. J. Caldwell wird die sukroklastische Wirkung von Säure im Vergleich mit der der Enzyme untersucht.[1] Die Inversion von Milchzucker wurde bei 60° in Ggw. von HCl und H_2SO_4 durch Rotationsmessungen verfolgt. Der Verlauf ist im allgemeinen der regelmäßige monomol., nur in hohen Konzz. finden sich Abweichungen, wahrscheinlich weil die Rk. dann nicht mehr völlig irreversibel ist. Die Gschw-konst. beträgt für Milchzucker bei 60° 3,53, für Maltose 4,44, dagegen für Rohrzucker 43,78. Für konz. Milchzuckerlsgg. wird die empirische Formel $k = 2,27\,(1 + 0,02\,p)$ bestätigt, für Rohrzucker gilt nach Arrhenius $k = 19,26\,(1 + 0,0131\,p)$. Im Gegensatz zu der Enzymkatalyse üben die Rk-produkte einen beschleunigenden Einfluß aus. Maltose wird bei 60° nur wenig rascher hydrolysiert als Laktose und besitzt einen kleineren Temp-koeffizienten. Bei 77° werden die Gschww. einander gleich.

Die katalytische Wirksamkeit der Säuren ist viel geringer als die der Enzyme. So bringt z. B. eine 5proz. Lsg. von Laktase bei 35° in einer Stunde $^1/_4$ des möglichen Umsatzes hervor, während 2 n. HCl hierzu fünf Wochen braucht. Doch ist auch hier die Bildung einer intermediären Verb. zwischen Zucker und Säure anzunehmen und ferner ebenfalls eine Verteilung des Zuckers zwischen der Säure und dem Wasser. Bei geringer Säurekonz. muß dann

1) Proc. R. Soc. Lond. **73**. 526.

ebenfalls die Rk-gschw. konstant sein, was auch tatsächlich mit $^1/_{100}$ n. HCl gefunden wurde.

H. E. Armstrong schließt an die Versuche von E. F. Armstrong einige Bemerkungen[1] des Inhalts, daß diese nicht mit der Diss-theorie vereinbar wären, sondern zur Annahme von Assoziation zwängen.

Nach R. O. Herzog[2] darf man bei enzymatischen Reaktionen keinen normalen Gschw-verlauf erwarten, weil, wie schon oft, besonders auch von Bredig, darauf hingewiesen wurde, die Enzymlsg. kolloidal ist und daher ein heterogenes System darstellt. Vermutlich geht die Rk. selbst an der Oberfläche des Enzyms sehr rasch vor sich, nach Nernst-Brunner ist daher die gemessene Rk-gschw. als Diffusionsgschw. aufzufassen. Das Enzym selbst ist ein aus Kapillarröhren bestehendes Gebilde, die Gschw., mit der die Lsg. an die Kapillarwände kommt, ist also abhängig von der inneren Reibung η der Lsg. Dadurch ist zu erklären, daß die von vielen Forschern berechnete „Gschw-konst.“ k eine Grenze zeigt. Man kann nämlich setzen $k = \left(\frac{1}{\eta}\right)^m$ und $\eta = A + Bc + Cn$ nach Rudorf.[3] m, A, B, C sind Konstt. und c die Konz. Die Ausrechnung der Versuche von Henri[4] und Barth[5] zeigt Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung, wenn man $m = ^1/_2$ und $A = 0$ und für B und C entsprechende, offenbar von den räumlichen Anordnungen des Versuches abhängige Konstt. einsetzt. Wie Vf. jedoch selbst hervorhebt, ist seine Theorie durch diese Übereinstimmung noch nicht bewiesen, sondern nur als möglich hingestellt. Dem Ref. scheint der vom Vf. stillschweigend postulierte Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten der Lsg. und ihrer inneren Reibung noch recht wenig geklärt zu sein.

Eine eigenartige Auffassung der Enzymwirkung wird von H. P. Barendrecht vertreten.[6] Während bei der Rohrzuckerinversion durch Säuren die nach einer bestimmten Zeit umgesetzte Menge der Anfangskonz. proportional ist, wächst sie bei der Inversion durch Invertin viel langsamer als diese. Dies führt zu der Annahme, daß die Enzyme ihre katalytische Wirkung durch Strahlung ausüben. Dann wird nämlich in konz. Lsgg. ein Teil der Strahlung absorbiert und die Wirksamkeit des Enzyms scheinbar verringert.

1) Proc. Lond. R. Soc. **73**. 537.
2) Z. physiol. Chem. **41**. 416.
3) Z. physik. Chem. **43**. 254; Jahrb. **10**. 194.
4) Ib. **39**. 215. 5) Ber. **11**. 474 (1878). 6) Z. physik. Chem. **49**. 456.

Auch die Spaltprodukte, ebenso wie indifferente hochmol. Zusätze absorbieren die Strahlung und verlangsamen dadurch die Inversionsgschw. Eine aus dieser Annahme abgeleitete Formel für die Inversionsgschw. stimmt nach geeigneter Auswertung zweier Konstt. ganz gut mit dem Versuche von Brown.[1] Bei sehr kleiner Rohrzuckerkonz., wenn also keine merkliche Absorption stattfindet, geht die Rk. genau nach der monomol. Gleichung vor sich. Inwieweit das Strahlungs- bez. Absorptionsvermögen mit dem mol. Aufbau zusammenhängt, muß im Original nachgelesen werden. Auch andere katalytische Rkk. scheinen auf Strahlungsvorgängen zu beruhen; Vf. hofft, daß die Bestätigung der Experimente betr. die physiologischen Wirkungen der N-Strahlen als Stütze seiner Strahlungstheorie gelten könne; dem Ref. scheint eine Kritik dieser zum mindesten originellen Strahlungstheorie, die vom Vf. selbst in Beziehung zu den Auffassungen von Liebig und Naegeli gesetzt wird, noch verfrüht zu sein. Durch die Erfahrungen der letzten Jahre sind wir ja an das Auftreten und auch das Verschwinden neuer Strahlenarten gewöhnt.

Im Gegensatz zu Barendrecht üben nach R. O. Herzog[2] die Rk-produkte bei der Inversion des Rohrzuckers durch Invertin eine beschleunigende, bei der Zerlegung des Silicins durch Emulsion eine verzögernde Wirkung aus. Solche Fälle kann man nach dem Vorgange von Ostwald als positive und negative Autokatalyse auffassen. Dementsprechend gelten für diese die Gschw-gleichungen $\frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 x)(a - x)$, deren Integrale vom Vf. an der Hand älterer Beobachtungen bestätigt wurde. k_2 ist jedoch nicht absolut konstant, sondern nur innerhalb einer Versuchsreihe, sonst aber abhängig von den Konzz. der umzuwandelnden Substanz und des Enzyms.

Nach den Versuchen von A. Bach und R. Chodat[3] folgt auch die Gschw. der Peroxydasereaktion, die z. B. jodometrisch durch Oxydation von HJ verfolgt werden kann, dem Massenwirkungsgesetz. Die Peroxydase ist daher ein Ferment, welches in dieselbe Klasse wie Lab, Invertin und Katalase gehört.

Thermochemie.

Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes ist von H. Lorenz[4] in einer größeren Versuchsreihe bestimmt worden.

1) J. Chem. Soc. **1902**. 377.

2) Kon. Acad. van Wetenschapen Amsterdam **1903**. 23. Dez.

3) Ber. **37**. 2434. 4) H. Lorenz, Physik. Z. **5**. 383.

Nach Anbringung versch. Korrektionen ergaben sich für die spez. Wärme bei konst. Druck folgende Mittelwerte:

Mittl. Temp.	Mittl. Druck	Mittelwert c_p	Mittl. Temp.	Mittl. Druck	Mittelwert c_p
207,55	6,829	0,622	313,80	8,985	0.570
207,60	6,816	0,622	205,41	4,311	0,583
279,30	6,820	0,568	295,00	4,053	0,484
321,02	6,945	0,555	338,89	3,936	0,478
222,38	8,968	0,698	207,55	1,932	0,531
262,00	8,978	0,640	294,00	1,889	0,492

Die Mittelwerte von c_p entsprechen angenähert der Gleichung

$$c_p = 0{,}43 + 3600000 \frac{p}{T^3}.$$

Die mittlere spezifische Wärme des flüssigen Wassers hat Dieterici[1] bestimmt und zwar für Tempp. zwischen 100 bis 300°. Für die mittlere spez. Wärme erhält er die Gleichung

$$c_m = 1{,}0160 - 0{,}00030286\, t + 0{,}000001434\, t^2.$$

Die spez. Wärme bei t^0 wird wiedergegeben durch

$$c_t = 1{,}0160 - 0{,}0006058\, t + 0{,}000004302\, t^2.$$

Die spez. Wärme des fl. Wassers nimmt mit steigender Temp. zu.

Das Verhältnis k der spezifischen Wärmen c_p und c_v des Stickstoffs hat S. Valentiner[2] bei der Temp. der siedenden Luft nach der Kundtschen Methode bestimmt. Für die beiden spez. Wärmen selbst ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$c_v = 0{,}1769 + 0{,}000322\, p - \frac{0{,}0346}{s} \cdot p,$$

$$c_p = 0{,}2476 + 0{,}000451\, p - \frac{0{,}0346}{s} \cdot p,$$

wo $p:s$ das Verhältnis des Druckes zum Sättigungsdruck ist.

Eine Bestimmung der spezifischen Wärmen des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs hat H. Alt[3] im Anschluß an seine Untersuchung über die weiter unten zu erwähnenden Verdampfungswärmen dieser Fll. versucht. Für Sauerstoff ergibt sich als Mittelwert von — 200 bis — 183°

$$c = 0{,}347 \pm 0{,}014 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{Grad}},$$

für Stickstoff von — 200 bis — 196°

$$c = 0{,}430 \pm 0{,}008 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}.$$

1) C. Dieterici, Physik. Ges. 2. 228.
2) S. Valentiner, Ann. Phys. 15. 74.
3) H. Alt, Ib. 13. 1010.

F. Glaser[1] hat die spezifischen Wärmen einiger Metalle bei höheren Temperaturen bestimmt. Die Werte sind hier abgerundet, da sie mit überflüssiger Genauigkeit angegeben sind.

Metall	Temp.	Spez. Wärme	Metall	Temp.	Spez. Wärme
Blei	197,7	0,032	Aluminium	553,1	0,24
mit 0,3 Sb	397,4	0,048		658	0,39
	381	0,048		690	0,39
	360	0,046	Kupfer . . .	891,5	0,11
Zink	281,5	0,10		1005,1	0,11
	355,8	0,11		1081	0,16
	374	0,10		1086	0,15
	487,7	0,18	Zinn	102	0,055
	430	0,18		165,9	0,056
Aluminium	462,8	0,25		260	0,115

Die spez. Wärmen der reinen Metalle sind etwas kleiner als die der unreinen.

Die spez. Wärme von gepreßter Buchenholzkohle hat Ludwig Kunz[2] bestimmt. Dabei ergab sich die Benetzungswärme zu 4,06 Kal. pro g Kohle.

Temp. . . .	435°	561°	728°	925°	1059°	1197°	1297°
Spez. Wärme	0,243	0,290	0,328	0,358	0,362	0,378	0,381

Bei Bestimmung von Wärmeleitungsfähigkeiten hat H. Hecht[3] auch einige spezifische Wärmen gemessen, jedoch nicht angegeben, für welche Tempp. dieselben gelten.

Substanz	Spez. Wärme	Substanz	Spez. Wärme
Marmor I	0,202	Serpentin	0,251
Marmor II	0,206	Serpentin mit Gran. I	0,255
Glas	0,185	Serpentin mit Gran. II	0,257
Sandstein I	0,240	Basalt	0,205
Gips	0,275	Schwefel	0,187
Sandstein II . . .	0,174	Steinkohle	0,312
Marmor III	0,208		

Die ersten fünf Messungen sind Präzisionsmessungen, die übrigen etwas ungenauer.

1) F. Glaser, Metallurgie 1. Heft 6 u. 7.
2) Ludwig Kunz, Ann. Phys. 14. 309.
3) H. Hecht, Ib. 14. 1008.

Die spez. Wärmen einiger Schwefelmetalle hat Fr. Streintz[1] gemessen und in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitv. untersucht. Die Sulfide wurden in versch. Modifikationen angewendet.

Substanz	Modifikation	Temp. Grad	Spez. Wärme	Substanz	Modifikation	Temp. Grad	Spez. Wärme
PbS	Geschmolzen	15—100	0,0529	PbS	Amorph	15—100	0,117
„	Großer Kristall	15—100	0,0557	HgS	Rot	15—100	0,0548
„	Kristallpulver	15—100	0,0601	„	Schwarz	15—100	0,1026
„	„	15—110	0,0686	Ag_2S	Amorph	15—100	0,0804
„	„	15—149	0,0683	„	„	15—138	0,0814
„	„	15—182	0,0699	„	„	15—160	0,0823
„	Gepreßt	15—100	0,065	„	„	15—164	0,0923
„	„	15—145	0,0605	„	„	15—180	0,110
„	„	15—185	0,0600	„	„	15—210	0,118
„	„	15—220	0,0636				

Die spez. Wärme des Schwefelantimons[2] ist zwischen 20 und 500° gleich 0,0816, bei 500° (fest) 0,220 und in fl. Zustande bei 582° 0,263.

P. Lemoult[3] hat Regeln aufzustellen versucht, nach denen man aus der Zusammensetzung organischer Verbindungen ihre Verbrennungswerte berechnen kann. Indessen überschreiten die Differenzen der berechneten und der beobachteten Werte bei weitem die Versuchsfehler solcher Messungen. Es sei daher nur die Gleichung zur Berechnung der Verbrennungswärmen gesättigter Kohlenwasserstoffe von der Formel C_xH_y gegeben.

$$z = 102x + \frac{55}{2}y.$$

Durch Zusatzglieder wird diese Gleichung dann auch noch auf Verbb. mit doppelten und dreifachen Bindungen, mit Sauerstoff usw. ausgedehnt.

E. Fischer und F. Wrede[4] haben in einer Krökerschen kalorimetrischen Bombe, welche in der physik.-technischen Reichsanstalt durch Jäger und v. Steinwehr auf elektrischem Wege geaicht war, eine Anzahl Verbrennungswärmen mit einer Genauigkeit von $^2/_{1000}$ bestimmt.

1) Franz Streintz, Boltzmann-Festschr. 196.
2) Guinchant u. Chrétien, C. r. 138. 1269.
3) P. Lemoult, J. chim. phys. 2. 201.
4) E. Fischer u. F. Wrede, Berl. Akad. 1904. 687.

Substanz	Verbrennungswärme in Wattsekunden			Verbrennungswärme in Kalorien bei konst. V.	
	pro g bei konst. V.	pro Molekül konst. V.	pro Molekül konst. p	pro g-Kalorie	pro Mol-Kal.
Benzoesäure	26,5455	3238,6	3239,8	6354,9	775,3
Naphthalin	40,384	5169,1	5173,9	9667,8	1237,5
Rohrzucker	16,658	5697,0	5697,0	3987,8	1363,9
Phenylessigsäure	28,669	3899,0	3901,4	6863,4	933,4
Glycocoll	13,037	977,8	977,2	3121,0	234,1
Alanin	18,318	1630,3	1630,9	4385,3	390,3
Leucin	27,3745	3586,0	3590,2	6553,3	858,5
Glycinanhydrid	17,467	1991,2	1990,0	4181,5	476,7
Alaninanhydrid	23,192	3293,3	3294,5	5552,2	788,4
Leucinimid	31,906	7210,7	7219,2	7638,2	1726,2
Glycylglycin	14,950	1973,4	1972,2	3579,1	472,4
Glycylglycinester	21,023	3363,7	3364,9	5032,9	805,3
Glycylglycincarbonsäure	11,244	1978,9	1975,3	2691,7	473,7
α-Carbäthoxylglycylglycinester	20,222	4691,6	4692,8	4841,1	1123,2
β-Carbäthoxylglycylglycinester	19,711	4573,0	4574,2	4718,8	1094,8
Leucylglycylglycin	22,777	5580,5	5583,5	5452,8	1335,9
Isoserin	13,705	1439,1	1438,5	3281,0	344,5
Asparaginsäure	12,159	1617,2	1615,4	2910,9	387,1
Glutaminsäure	15,465	2273,4	2272,8	3702,3	544,2
Phenylglycocoll	26,496	4000,9	4002,7	6343,1	957,8
Anilinoessigsäure	26,774	4042,9	4044,7	6409,7	967,9
Anhydrid der Benzalhippursäure	31,173	7762,2	7765,2	7462,9	1858,3
Benzalhippursäure	29,013	7746,6	7749,6	6945,8	1854,5
Benzoylphenylalanin	29,440	7919,4	7923,6	7047,9	1895,9
Phenylalanin	28,206	4653,9	4656,9	6752,4	1114,1
Barbitursäure	11,771	1506,7	1503,1	2818,0	360,7
cc-Diäthylbarbitursäure	22,381	4118,1	4119,3	5358,0	985,9
Seidenfibroïn	21,587	—	—	5167,9	—
4-Methyluracil	18,821	2371,5	2370,3	4505,8	567,7
5-Methyluracil	18,778	2366,0	2364,8	4495,3	566,4
4-Methylhydrouracil	20,220	2588,2	2588,2	4840,7	619,6
Phenyluracil	25,216	4740,7	4740,7	6036,8	1134,9
Capronsäure	30,235	3507,2	3512,0	7238,2	839,6
Hydrosorbinsäure	29,204	3329,2	3332,8	6991,4	797,0
Sorbinsäure	27,819	3115,75	3117,2	6659,8	745,9

Die meisten Verbrennungen wurden in der Nähe von 16° ausgeführt.

C. N. Riiber und J. Schetelig[1] haben die Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen und der daraus

1) C. N. Riiber u. J. Schetelig, Z. physik. Chem. **48**. 345.

durch Belichtung entstandenen Polymeren bestimmt. In folgender Tabelle ist je die zweite Substanz die belichtete.

Substanz	Mol. Gew.	Mol.Verb. W_v Kal.	W_p Kal.	Bild. W Kal.
Cinnamylidenmalonsäure .	218,1	1320,7	1321,0	152
Diphenyltetramethylenbismethylencarbonsäure .	436,2	2641,1	2641,7	304
Zimmtsäure	148,08	1043,5	1044,1	78
α-Truxillsäure	296,16	2084,8	2086,0	156
Akrylsäure	72,04	326,6	326,6	93
Tetramethylendicarbonsäure	144,08	642,9	—	—
Allocinnamylidenessigsäure	174,1	1320,7	1321,6	57
Cinnamylidenessigsäure .	174,1	1311,8	1312,7	66

Rechnet man die Verbrennungswärmen auf gleiche Substanzmengen um, so zeigt sich bei der Akrylsäure und ihrem Belichtungsprodukte eine kleine Differenz und ebenso bei der Allocinnamylidenessigsäure und Cinnamylidenessigsäure. In diesem Falle liegen die Verhältnisse jedoch ebenso wie bei Maleïn- und Fumarsäure. Die Bildungswärmen in der letzten Reihe sind berechnet.

Verläuft in der Gleichung

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 2Ag$$

die Rk. von links nach rechts, so ist nach L. Pissarjewski[1] bei 25° die Rk-wärme gleich 8683 Kal., die Änderung der freien Energie gleich 2870 Kal. In normaler Na_2SO_4-Lsg. ist die Änderung der freien Energie gleich 3397 Kal.

Nach A. Astruc und E. Baud[2] ist die Lösungswärme der wasserfreien Monomethylarsinsäure (1 Mol in 6 Mol H_2O) $= -2{,}86$ Kal., des wasserfreien Mononatriumsalzes $= +8{,}60$ Kal., des wasserfreien Dinatriumsalzes $= +19{,}89$ Kal. Daraus ergeben sich die Wärmetönungen bei den Rkk.:

$$CH_3 \cdot AsO(OH)_2(\text{fest}) + Na(\text{fest}) = H + CH_3 \cdot AsO(OH)(ONa) + 46{,}37 \text{ Kal.}$$
$$CH_3 \cdot AsO(OH)(ONa)(\text{fest}) + Na = H + CH_3 \cdot AsO(ONa)_2 + 43{,}04 \text{ Kal.}$$

Die Lsg-wärme des wasserhaltigen Dinatriumsalzes ist $-4{,}47$ Kal. Daraus ergibt sich die Hydratationswärme des wasserhaltigen Salzes zu $19{,}89 + 4{,}47 = 24{,}36$ Kal.

1) L. Pissarjewski, J. russ. phys. chem. Ges. **35**. 1204; Chem. Centr. **1904**. I, 1314.

2) A. Astruc u. E. Baud, C. r. **139**. 212.

Berthelot[1] hat das Cyan in thermochem. Beziehung auf seine Auflsg. und Polymerisation untersucht. Bei der Auflsg. eines Gramm Mol. Cy_2 entw. sich 8,77 Kal. Eine nachträglich auftretende Wärmetönung von 3,58 Kal. rührt wahrscheinlich von Polymerisation usw. her. In einer Cyankaliumlsg. ergab sich die Lsg-wärme des Cyans zu 21,6 Kal., die Rk-wärme mit KCy zu 27,2 Kal. In Alkohol ist die Lsg-wärme des Cyans 9,28 Kal., in alkoholischer Cyankaliumlsg. 5,0 Kal., während die Rk. $KCy + 16 Cy_2$ 81,2 Kal. entw.

P. Th. Muller und Ed. Bauer[2] haben die Neutralisationswärmen einiger Pseudosäuren (Isonitrososäuren) gemessen.

Säure	Norm.	Base	Norm.	Temp. Grad	Neutral.-Wärmen cal.
Isonitrosocyanessigsäure	1/4	NaOH	1/4	14,4	14,44
"	1/4	"	1/2	14,5	14,39
"	1/8	"	1/4	13,5	10,00
"	1/6	"	1/2	13,4	10,06
"	1/4	"	1/2	15,6	24,24*
Isonitrosocyanessigsäuremethylester	1/4	"	1/4	18,6	10,00
"	1/4	"	1/4	17,8	10,01
"	1/4	"	1/4	18,5	10,09
"	1/4	"	1/2	14,3	10,01
Isonitrosocyanessigsäureäthylester	1/4	"	1/4	18,7	9,95
"	1/4	"	1/4	18,8	9,91
Isonitrosoacetessigsäureäthylester	1/4	"	1/4	17,6	9,16
"	1/4	"	1/2	13,5	9,19
Salzsäure	1/4	"	1/4	0—2	14,95
Isonitrosoessigsäuremethylester	1/4	"	1/4	0—1	10,2
"	1/4	"	1/4	0—1,2	9,4
Äthylester	1/4	"	1/4	0—1	9,3
Isonitrosocyanessigsaures Natrium	1/8	Salzsäure	1/4	12,6	4,1
" "	1/8	"	1/2	13,1	3,92*
" "	1/8	"	1/4	12,5	3,87*
Methylesternatriumsalz	1/4	"	1/4	17,6	3,76
"	1/6	"	1/2	13,0	3,80
Äthylesternatriumsalz	1/4	"	1/4	16,8	3,72
"	1/4	"	1/4	13,0	3,62
Na-Salz des Isonitrosoacetessigesters	1/4	"	1/4	15,2	4,93
" " "	1/6	"	1/2	12,7	5,04
" " "	1/4	"	1/4	0—0,5	5,3

Die Zahlen beziehen sich im allgemeinen nur auf Rkk. zwischen je einem Molekül. Nur bei den mit einem * versehenen Werten ist das Verhältnis 1 : 2.

1) Berthelot, C. r. **139**. 93.

2) P. Th. Muller u. Ed. Bauer, J. chim. phys. **2**. 457, 472.

Dieselben Autoren bestimmen dann noch durch Leitf-messungen bei versch. Tempp. die Dissoziationskonstanten dieser Pseudosäuren und berechnen daraus nach der bekannten van't Hoffschen Formel die Diss-wärmen.

Temp.		Isonitrosoacetessigester	Isonitrosocyanessigsäuremethylester
9°	(0—18°)	5,14 cal.	4,50 cal.
12,5°	(0—25°)	4,93 „	4,39 „
17,5°	(0—35°)	4,77 „	4,03 „
20°	(0—40°)	4,58 „	3,80 „
21,5°	(18—25°)	4,36 „	4,08 (?)
26,5°	(18—35°)	4,33 „	3,47 „
29°	(18—40°)	4,05 „	3,14 „
30°	(25—35°)	4,31 (?)	3,01 „
32,5°	(25—40°)	3,90 „	2,66 „

Die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs ist nach T. Estreicher[1] 7740 J = 1856 Kal., für SO_2 25674 J = 6157 Kal. Für 1 g sind die entsprechenden Werte 241,97 J = 58 Kal., resp. 401,2 J = 96,2 Kal.

H. Alt[2] hat die Verdampfungswärmen von O_2 und N_2 bei versch. Tempp. gemessen. Beim N_2 ändert sie sich linear mit der Temp., beim O_2 nimmt sie aber stärker zu.

Sauerstoff				Stickstoff			
Temp.	Verd.-W.	Temp.	Verd.-W.	Temp.	Verd.-W.	Temp.	Verd.-W.
—182,8	51,91	—193,1	53,77	—196,2	48,63	—205,7	50,76
182,9	52,24	194,2	53,82	196,2	48,73	206,5	51,35
183,8	52,17	194,75	54,93	196,2	48,95	206,55	51,50
184,15	51,77	195,9	55,38	198,15	49,08	207,15	51,41
184,30	52,52	198,1	55,15	199,45	49,65	208,3	51,79
186,2	52,33	198,55	55,14	200,9	49,53	208,35	51,59
187,95	53,18	201,3	58,04	202,3	50,11	210,0	52,06
189,3	52,85	201,3	59,59	203,7	50,50	210,05	51,85
190,25	52,90						

Die Werte sind nicht korrigiert und beziehen sich auf mol. Mengen.

Die Schmelzwärme des Sb_2S_3 wurde von Guinchant und Chrétien[3] zu 17,5 Kal. bestimmt, während sich aus Gefrierpunkts-

1) T. Estreicher, Z. physik. Chem. **49**. 597.
2) H. Alt, Ann. Phys. **13**. 1010.
3) Guinchant u. Chrétien, C. r. **138**. 1269.

depressionen dieser Substanz 16,7 berechnet. Glaser[1] hat die Schmelzwärmen einiger Metalle bestimmt.

Pb	Zn	Cu	Sn	Al
4,78	29,86	41,63	13,62	76,80 cal pro g

Die Schmelzwärme des Eises wurde von A. Smith[2] zu 334,21 ± 0,08 J = 79,896 mitt. Kal. bestimmt.

Die spezifische Schmelzwärme der Verb. Anilin-Phenol ist nach R. Kremann[3] 37 Kal., von Pikrinsäure-Phenol 22,7 Kal., von Nitrosodimethylanilin-Anilin 33,7 Kal.

Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen.

Allgemeines. — In einer Veröffentlichung über die Formeln der Tonometrie und Kryoskopie[4] errechnet E. Ariès aus seinen früher abgeleiteten Gleichungen über das chem. Potential von Lsg-mitteln und Lsgg. die bekannten Formeln.

Wilhelm Vaubel[5] berechnet die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande und bespricht die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung sind für alle Lsg-mittel gleich, wenn man als Konz. den Wert Mol pro Mol einsetzt, letztere z. B. 3,15. Vf. macht die Voraussetzung, daß dieses auch für Gefrierpunktserniedrigungen gilt und nimmt als richtigen Wert den kleinsten bisher an nicht assoziierten Fll. beobachteten Wert an (17,2), den die Palminsäure gibt. Findet man mol. Gefrierpunktserniedrigungen, die höher sind, so hat man sie durch 17,2 zu dividieren und erhält so den Assoziationsfaktor. Für Wasser findet man 6, in Übereinstimmung mit dem nach anderen Methoden gefundenen Wert und erinnernd an die hexagonale Kristallform des Eises, für Benzol ist der Assoziationsfaktor 4, in Übereinstimmung mit der rhombischen Kristallform. Vf. sucht den Energieverlust zu berechnen, den eine Auflsg. von einem Mol Stoff in einem Mol Lsg-mittel mit sich bringt. Er findet ihn für alle Lsg-mittel gleich groß und in der Nähe des Gefrierpunktes $5\frac{1}{2}$ mal so groß als in der Nähe des Siedepunktes. Wäre das richtig, so müßte der osmotische Druck mit abnehmender Temp. zunehmen, das ist aber bekanntlich nicht der Fall. Vf. nimmt folgenden Ausweg. Der gelöste Körper soll sich mit $(H_2O)_5$ zu einem

1) Glaser, Metallurgie **1.** Heft 6 u. 7.

2) A. Smith, Phys. Rev. **17.** 193.

3) W. Mon. **25.** 1215.

4) C. r. **139.** 462 bis 464.

5) J. pr. Chem. (2) **69.** 545 bis 559.

Komplex vereinigen und das aus dem Komplex $(H_2O)_6$ restierende H_2O soll als Dampfmolekül wirken und so die scheinbare Erhöhung des osmotischen Druckes verursachen. Vf. stützt seine Anschauung damit, daß Zunahme des osmotischen Druckes und Ausdehnung eines Dampfmoleküls nahe gleich sind. Aus der Siedepunktserhöhung berechnet Verf. für eine 1proz. Rohrzuckerlsg. einen osmotischen Druck von 63 Atm. bei der Temp. des Siedepunktes.

In einer Arbeit über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Körper als kryoskopische Lösungsmittel und ihren Kristallisationskonstanten[1] bestimmten G. Bruni und M. Padoa die Kristallisationsgschw. vieler org. Verbb. und ihre Keimzahl nach der Methode von Tammann und verglichen sie tabellarisch mit den mol. Erniedrigungskonstt. In bezug auf das kryoskopische Verhalten lassen sie sich in vier Klassen einteilen, je nach der Sicherheit, mit der Gefrierpunktsmessungen möglich sind. Aus der Zusammenfassung der Vff. entnehmen wir folgendes: Weder die mol. Erniedrigungskonst., noch auch die Schmelzwärme haben Einfluß auf das Verhalten der Körper als kryoskopische Lsg-mittel. Auch die Konstitution hat mit demselben keine Beziehung, nur daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe sichere Meßbarkeit und große Kristallisationsgschw. haben. Auf das kryoskopische Verhalten haben Kristallisationsgschw. und Keimzahl wesentlichen Einfluß.

Max Reinganum berechnet in einer Arbeit: über die Frage genauer Molekulargewichtsbestimmungen, aus den Dampfdichtemessungen von Young an Isopentan, und von Ramsay und Steele an versch. Stoffen nach einer von ihm früher aufgestellten Formel

$$p(V+B) = \frac{RT}{M}$$

das Mol-gewicht. Hierin ist B eine Konst., M das Mol-gewicht, $R = 62423$ die Gaskonst. und $T = -273$ Grad die abs. Temp. Aus den Messungen von Young findet Vf. als Mittelwert $R:M = 865{,}8$, während sich aus dem theoretischen Mol-gewicht 865,9 berechnet, so daß die Messungen eine außerordentlich genaue Mol-gewichtsbestimmung aus der Dampfdichte bedeuten. Auch aus den Messungen von Ramsay und Steele ergeben sich vorzüglich mit den theoretischen Mol-gewichten übereinstimmende Werte von M, so daß Vf. daraus den Schluß ziehen kann, daß die von genannten Forschern

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **12**. II, 119 bis 128 u 195 bis 203; Gaz. chim. **34**. I, 105 bis 128.

hervorgehobenen Differenzen zwischen Theorie und Experiment ihre reelle Bedeutung verlieren, wenn man des Vf. modifizierte Zustandsgleichung anwendet. Bei größeren Drucken hatten Ramsay und Steele Abweichungen von den Gasgesetzen gefunden. Vf. kontrolliert die Messungen mit der einfachen Hoffmannschen Methode und findet dieselben Abweichungen wie jene nach ihrer Präzisionsmethode. Arbeitet man mit zwei oder mehr Drucken, so erhält man für $R:M$ den Wert 800,57 für Benzol statt 799,87, also eine außerordentlich genaue Mol-gewichtsbestimmung. Wahrscheinlich wird sich der vom Vf. eingeschlagene Weg auch zur Atomgewichtsbestimmung eignen; für H findet Vf. z. B. aus den Messungen von Young den Wert 1,0075, aus denjenigen von Ramsay und Steele 1,0070, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen chem. Messungen.

Die ebullioskopischen Messungen an Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten bespricht C. Marie.[1] Nernst hat eine Formel für die Siedepunktskonst. von Mischungen aufgestellt, wie sie sich aus den Siedepunktskonstt. der fl. Komponenten berechnen läßt. Nennt man K_1 und K_2 die Konstt. der beiden Lsg-mittel, q und $100 - q$ das Gewichtsverhältnis der Mischung, und K_m die Konst. der Mischung, so gilt die Formel:

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{q}{100} + \frac{1}{K_2} \cdot \frac{100 - q}{100}.$$

Die Formel wurde von Roloff an Mischungen von Wasser und Essigsäure, sowie Benzol und Chloroform bestätigt. Mit einer Mischung von Wasser und Alkohol, in welchen beiden das Resorzin llsl. ist, erhielt Vf. erhebliche Abweichungen von der Formel. Wahrscheinlich liegt das daran, daß zwei Voraussetzungen der Nernstschen Formel in diesem Falle nicht richtig sind, nämlich erstens, daß man das Vol. der Lsg. gegen dasjenige des Dampfes vernachlässigen kann, und zweitens, daß die Mischungswärme gegenüber der Verdampfungswärme verschwindet. Vf. hat noch einige Mischungen untersucht mit einem gelösten Körper, der nur in einem der beiden Lsg-mittel llsl. ist, in der Mischung mehr oder weniger leicht. Die Siedepunktskonst. einer Mischung von Wasser und Alkohol ist nahe der des reinen Alkohols.

Meßmethoden. — Eine Modifikation der Gefriermethode beschreiben S. W. Young und W. H. Sloan.[2] Bei den früheren Gefrierpunktsappp. wurde das Temp-gleichgewicht dadurch erreicht,

1) C. r. **139**. 595 bis 597. 2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 913 bis 921.

daß man unterkühlte Lsgg. gefrieren ließ und den Temp-höchstpunkt dabei bestimmte. Richards[1] benutzte das Prinzip, daß der Temp-ausgleich durch schmelzendes Eis erreicht wird, muß aber die Lsg. analysieren. Vf. verwendet dasselbe Prinzip unter Vermeidung der Analyse und erdachte eine Methode, die ein genaues Gegenstück zu der Landsbergerschen Siedepunktsmethode ist. Zur Einstellung des Temp-gleichgewichtes wird ein Eisrührer benutzt. Fig. 27 zeigt den Eisrührer. Der Messingdeckel *a* mit den Anhängseln dient zum festen Verschluß des als Gefriermeßzelle dienenden Vakuumbechers; ein daran gekitteter Kork verschließt die Öffnung des letzteren genau. Durch diesen Verschluß hindurch geht einmal das Beckmann-Thermometer, ferner zwei Führungsröhren *bb* (starr verbunden durch die Bleche *cc*) durch welche die zum Rührer führenden Stangen *dd* laufen (durch *ee* miteinander starr verbunden). Unten an den Stangen hängt ein Tiegel aus Silberblech *f*, der mit dem Eis gefüllt ist. Diese Eisfüllung ist massiv (Vf. beschreibt die Herst. derselben), enthält aber ein Loch für das Thermometer. Zur Messung werden 125 ccm Wasser, nahe an 0°, in den Vakuumbecher gefüllt, der Eisrührer eingesetzt, und der Gefrierpunkt bestimmt. Rührer und Thermometer werden in einen anderen Vakuumbecher gestellt, und das gewogene Salz eingeschüttet. Dann wird Rührer und Thermometer wieder eingesetzt, und die Einstellung des Temp-gleichgewichtes abgewartet. Nun werden beide wieder herausgenommen, und der ganze Becher mit der Lsg. gewogen. Daraus erhält man die Wassermenge und somit auch die Konz. der Lsg. Vf. bespricht noch einige Fehlerquellen, die aber nicht wesentlich sind, und die er noch zu überwinden hofft. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen ist sehr gut. Er erhielt:

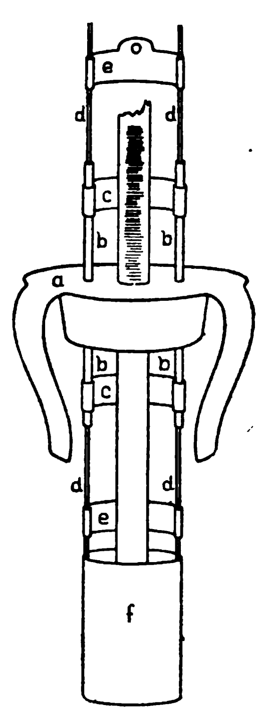


Fig. 27.

Zucker:	Normalgehalt . .	0,068	0,213	0,411	0,595	0,762	0,914
	Mol. Erniedrigung	1,848	1,853	1,875	1,900	1,928	1,947
KCl:	Normalgehalt . .	0,020	0,059	0,116	0,227	0,435	0,689
	Mol. Erniedrigung	3,554	3,432	3,404	3,323	3,782	3,245

1) Jahrb. **10.** 155.

NaCl: Normalgehalt . .	0,026	0,076	0,149	0,290	0,561	0,986
Mol. Erniedrigung	3,441	3,399	3,366	3,344	3,334	3,334

K. Prytz (Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen)[1] beschreibt an der Hand einer Abbildung ein neues von ihm konstruiertes Gefriergefäß, in welchem sich die Gefriertempp. von Lsgg. so genau reproduzieren lassen, daß man Thermometer damit aichen kann. Die Lsg. tritt aus einem Reservoir K in eine Glasschlange S, die in einem Gefäß B liegt, welches Eis und Lsg. von annähernd derselben Konz. enthält wie die zu untersuchende Lsg. Aus der Schlange tritt sie in eine zweite Schlange s, die um ein Thermometerrohr R gewickelt ist, und in geschabtes Eis in ein Dewarsches Vakuumgefäß D taucht. Unten in diesem Gefäß tritt die Lsg. aus, steigt in dem geschabten Eis hoch und fließt über den Rand ab. Die Fig. 28 zeigt die Anordnung.

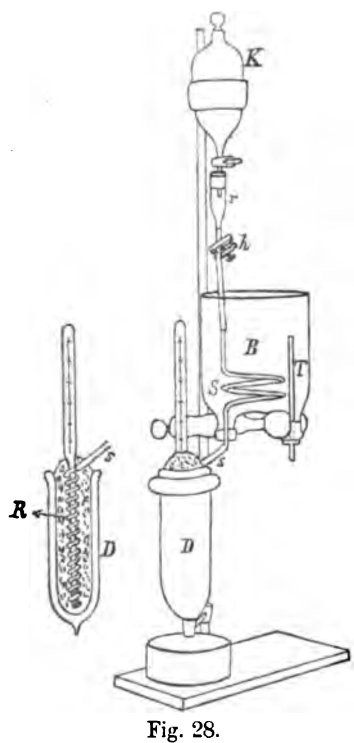


Fig. 28.

Einen ebullioskopischen Apparat beschreibt J. F. Eykman[2], der demjenigen von Sakurai nachgebildet ist, in welchem die Lsg. durch einen Dampfstrom des reinen Lsg-mittels erwärmt wird. Vf. bestimmte Lsgg. versch. Stoffe in Cyklohexan (37), in Cyklopentan (27,5), in Aceton (23), in Tetrachlorkohlenstoff (33,2) und in Benzol (31,3). Die Messungen wurden bei versch. Konzz. gemacht und aus der Abnahme der mol. Siedepunktserhöhung mit der Konz. diejenige für die Konz. Null extrapoliert. Die oben in Klammern neben den Stoffnamen stehenden Zahlen sind die Mittelwerte aus den extrapolierten Zahlen von mehreren gelösten Stoffen.

Der Beckmannsche App., der aus einem Stück gearbeitet ist, ist, besonders bei hochsiedenden Fll., empfindlich. Gustav Walther beschreibt[3] eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf, die

1) Z. physik. Chem. **47**. 729 bis 732.
2) J. chim. Phys. **2**. 47 bis 51.
3) Ber. **37**. 78 bis 82.

aus mehreren Stücken besteht, von denen die einzelnen Teile nachgeliefert werden können.

Ebenfalls einen App. zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung beschreibt A. Smits[1], der dem Beckmannschen App. ähnelt, aber die Wiedergewinnung des Lsg-mittels gestattet.

Seinen im vorigen Jahre beschriebenen App.[2] für eine mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung beschreibt George Barger genauer.[3] Dem vorigjährigen Bericht ist zuzufügen, daß die mit mehreren Tropfen der beiden Lsgg. gefüllten Röhren zugeschmolzen, auf eine Glasplatte geklebt und mittels eines Okularmikrometers beobachtet werden. Die Zeit, innerhalb derer die Tropfen gleiche Konzz. erlangen, nach der die Tropfengröße sich also nicht mehr ändert, ist natürlich um so länger, je kleiner der Dampfdruck des Lsg-mittels ist. Während man für Wasser einen Tag gebraucht, genügt für Alkohol eine Stunde, für Äther wenige Minuten.

In einer anderen Veröffentlichung[4] beschreibt Barger eine große Zahl von Messungen mit diesem App. an versch. Stoffen in den Lsg-mitteln Petroleum, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, CH_3COOH, Aceton, CH_3CH_2OH, H_2O. Besonders eignet sich das Verfahren für gemischte Lsg-mittel, woraus sich dann die Assoziation der Lsg-mittel berechnen läßt. Wenn man Gemische aus zwei Lsg-mitteln herstellt, deren Siedepunkte sich nahe liegen, und von denen das eine die zu lösende Substanz ohne, das andere mit Assoziation löst, so bekommt man Kurven, die die Assoziation in dem Lsg-mittelgemisch zeigen. So fand Vf., daß Benzoesäure in reinem Benzol das Molgewicht 233 hat, daß dieses bei geringem Alkoholzusatz schnell fällt und in reinem Alkohol 122 wird.

In einer weiteren Arbeit[5] beschreibt Barger etwa 100 Bestimmungen in zwei Lsg-mitteln. Hier zeigt er, wie geringe Stoffmengen zu der Bestimmung nötig sind, und daß die Versuchsfehler 10 % nicht übersteigen. Wie bei Benzoesäure in Benzol-Alkohol, so sinkt auch das Mol-gewicht der Zimmtsäure in Chloroform durch geringen Alkoholzusatz enorm.

Messungen. — Sehr sorgfältige Gefrierpunktsmessungen, die einen wesentlichen Beitrag zur Theorie der Lsgg. bilden, veröffentlicht Hans Jahn in einer Arbeit Über die Erniedrigung des

1) Chem. Weekblad **1**. 469 bis 474.
2) Jahrb. **10**. 159.
3) Ber. **37**. 1754 bis 1758.
4) J. Lond. Chem. Soc. **85**. 286 bis 324.
5) Proc. Chem. Soc. **20**. 8 bis 9.

Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte.[1] Vf. benutzte einen im wesentlichen demjenigen von Hausrath[2] nachgebildeten App., dessen Einzelheiten Vf. genauer beschreibt. Gemessen wurden KCl, NaCl, LiCl, CsCl, KBr und NaBr. Für die drei ersten Salze gelten folgende Interpolationsformeln, nach denen sich die Gefrierpunkte $\varDelta$ in ihrer Abhängigkeit von der Konz. N des Salzes in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Messungen (auch den früheren) des Vf. berechnen lassen:

$$\text{für KCl} \ldots \varDelta = 3{,}5605\,N - 0{,}98196\,N^2,$$
$$\text{„ NaCl} \ldots \varDelta = 3{,}5582\,N - 0{,}87452\,N^2,$$
$$\text{„ LiCl} \ldots \varDelta = 3{,}6116\,N - 0{,}88570\,N^2.$$

Vf. erörtert die Abweichungen seiner Messungen von denjenigen anderer Forscher und diskutiert seine Versuche folgendermaßen. Nach der Formel von van't Hoff sollen sein:

$$N + n = \varDelta \frac{q_0}{R T_0^2} \cdot 10^3.$$

Hierin bedeuten: N die in 1000 g Wasser gelösten Anzahl Salzmolekeln; n die in derselben Wassermenge aufgelöste Menge von Grammionen; q_0 die in Erg gemessene latente Schmelzwärme des Eises pro Gramm; R = Gaskonst. = $831{,}46 \cdot 10^5$; T_0 Gefrierpunkt des reinen Wassers = 273°; $\varDelta$ die gefundene Gefrierpunktserniedrigung. Die latente Schmelzwärme ergibt sich nach Regnault zu 79,15 Kal., nach Bunsen zu 78,87 Kal., woraus sich für die van't Hoffsche Konst. die Werte 0,5390 resp. 0,5395 ergeben; Vf. wählt den Mittelwert 0,5393. Die Leitff. der fraglichen Salze gehorchen sehr gut den Formeln:

$$\text{LiCl} \ldots \mu = 100{,}54 - 39{,}13\sqrt{N},$$
$$\text{NaCl} \ldots \mu = 110{,}48 - 39{,}90\sqrt{N},$$
$$\text{KCl} \ldots \mu = 131{,}55 - 41{,}88\sqrt{N},$$
$$\text{CsCl} \ldots \mu = 135{,}47 - 47{,}26\sqrt{N},$$
$$\text{KBr} \ldots \mu = 133{,}19 - 41{,}49\sqrt{N}.$$

Berechnet man aus den Leitff. und den gefundenen Gefrierpunkten die Ionenkonz. n_1, so ist die Übereinstimmung bei NaCl und KCl befriedigend. Da aber die obige, zur Berechnung von n benutzte van't Hoffsche Formel die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes voraussetzt, die Salze aber diesem in seiner einfachen Form

$$\frac{n^2}{N - n} = \text{konst.}$$

1) Z. physik. Chem. **50**. 129 bis 168.
2) Ann. Phys. (4) **9**. 522 (1902).

nicht gehorchen, so kann auch die van't Hoffsche Formel keine richtigen Werte für n ergeben. Da nun die aus der Leitf. berechneten Ionenkonzz. mit denselben übereinstimmen, so folgt, daß letztere auch falsch sind. Alle diese Salze gehorchen weder in verd. noch in konz. Lsgg. dem Massenwirkungsgesetz. Setzt man aber für NaCl statt $\mu_\infty = 108{,}10$ den Wert 106,85, so trifft bei sehr verd. Lsgg. das Massenwirkungsgesetz für die aus der Leitf. mit Hilfe des Wertes 106,85 berechneten Ionenkonzz. zu, z. B. für NaCl:

N	n	$\frac{n^2}{N-n}$
0,01	0,009541	0,198
0,005	0,004856	0,164
0,002	0,001976	0,163

Danach wäre die Diss-konst. des NaCl etwa 0,160. Wendet man nun aber das vom Vf. früher[1] abgeleitete modifizierte Massenwirkungsgesetz an

$$\frac{n^2}{N-n}\cdot e^{-\frac{a}{n}N+n\left(\frac{2a}{n}-\frac{b}{n}\right)} = \text{konst.} = K,$$

worin für NaCl die beiden Konstt. $\frac{a}{n} = -5$ und $\frac{b}{n} = -3$ sind, so erhält man eine gute Konstanz der Konstanten:

N	n	$\frac{n^2}{N-n}$	$\frac{n^2}{n-n}\cdot e^{5N-7n}$
0,3010	0,1217	0,0826	0,159
0,2528	0,1143	0,0943	0,150
0,2011	0,1048	0,114	0,150
0,1505	0,08951	0,131	0,149
0,1005	0,06987	0,160	0,162
0,07582	0,05675	0,169	0,166
0,05035	0,04018	0,159	0,154
0,04112	0,03418	0,168	0,163
0,03803	0,03234	0,184	0,177
0,03053	0,02648	0,171	0,166
0,02520	0,02201	0,152	0,147
		0,167	0,159

Eine Probe auf das Exempel bilden Messungen EMK von Ketten der Form

$$Ag \mid AgCl + \underset{N_1}{NaCl} — \underset{N_2}{NaCl} + AgCl \mid Ag,$$

deren EMKK, berechnet mit obigen Ionenkonzz. nach der Nernstschen Formel, mit den gefundenen Werten übereinstimmen müssen:

1) Z. physik. Chem. 41. 257; Jahrb. 9. 56.

N_1	N_2	$E_{ber.}$	$E_{gef.}$
0,04972	0,01984	0,01660	0,01648
0,03973	0,01984	0,01257	0,01232
0,02985	0,009909	0,02026	0,02019
0,01985	0,009909	0,01284	0,01257

Das spricht für die Richtigkeit obiger Ionenkonzz. Berechnet man nun die den betr. Konzz. entsprechenden Ionenbeww. nach der Formel

$$u = 1{,}0354 \frac{k \cdot \omega}{n} \cdot 10^{-2},$$

worin k das spez. Leitv. ist und worin man für die Überführungszahl ω den Wert 0,390 einsetzt, so erhält man

N	$u_{gef.}$	$u_{ber.}$
0,1005	0,0005412	0,0005406
0,07582	0,0005122	0,0005141
0,05036	0,0004918	0,0004868
0,04112	0,0004769	0,0004769
0,03803	0,0004678	0,0004736
0,03058	0,0004638	0,0004656
0,02520	0,0004634	0,0004608

Die Zahlen der letzten Kolumne gehorchen der Formel

$$u = 0{,}00043278 + 0{,}0010724 N;$$

das deutet auf eine Beteiligung der undiss. Moleküle an der Stromleitung hin.[1]

Ähnliches wie für NaCl gilt auch für KCl. Auch hier gehorchen die gefundenen n-Werte dem Massenwirkungsgesetz, und man erhält von $N = 0{,}1$ abwärts für $\frac{n^2}{N-n}$ den Wert 0,201, von $N = 0{,}3$ ab für $\frac{n^2}{N-n} e^{4N-6n}$ den Wert 0,185. Ebenso wie bei NaCl lassen sich auch hier mit den Ionenkonzz.

$N =$ 0,3386	0,2586	0,2008	0,1505	0,1002	0,07576
$n =$ 0,1416	0,1289	0,1141	0,0970	0,0740	0,05930
$N =$ 0,05117	0,05043	0,04050	0,03777	0,03024	0,02540
$n =$ 0,04266	0,04159	0,03443	0,03278	0,02646	0,02254

EMKK von Konz-ketten berechnen, die mit den gefundenen übereinstimmen. Die Beww. des K-Ions gehorchen der Formel

$$u = 0{,}00065676 + 0{,}0012095 N.$$

---

1) Vf. wendet sich an dieser Stelle gegen eine gleichlautende Bemerkung im vorigen Jahrb. **9.** 62, doch fußt des Vf. Gegenrede auf einer irrtümlichen Interpretation jener Bemerkung. Vgl. darüber Danneel, Z. Elch. **11.** 250; Inhaltsangabe folgt im nächsten Jahrbuch.

Für CsCl wurde gefunden:

$N =$	0,2079	0,1566	0,1041	0,07719	0,05182	0,03890	0,02560
$n =$	0,1279	0,1072	0,007981	0,06266	0,04433	0,03440	0,02329

Mit der Überführungszahl 0,492 erhält man für u Werte, die der Formel

$$\text{Bew. des Cs}^{\cdot}: \; u = 0{,}00065418 + 0{,}0009277 N$$

gehorchen. Interessant ist, daß die gegenseitige Beeinflussung von Ionen und undiss. Moll. um so kleiner ist, je größer das Mol-gewicht und je größer dementsprechend die Beww. Demgemäß fallen die Werte für $\frac{a}{n}$ und $\frac{b}{n}$ in der Reihenfolge:

	NaCl	KCl	CsCl
$\frac{a}{n} =$	-5	-4	-3
$\frac{b}{n} =$	-3	-2	-1

Für LiCl ergibt sich:

$N =$	0,2038	0,1508	0,09732	0,07462	0,05053	0,03771	0,02503
$n =$	0,09856	0,08305	0,06483	0,05400	0,03944	0,03129	0,02221

LiCl ist also schwächer diss. Mit $\mu_\infty = 96{,}85$ geben die Leitf-zahlen von $N = 0{,}005$ abwärts die Diss-konst. $= 0{,}156$. $\frac{a}{n} = -5$, $\frac{b}{n} = -6$. Überführungszahl $= 0{,}330$, Bew. des Li

$$u = 0{,}0003185 + 0{,}001077 N$$

Für KBr erhält man aus den Leitff. mit $\mu_\infty = 129{,}7$ die Diss-konst. $= 0{,}187$ von $N = 0{,}005$ ab. Mit den aus Gefrierpunktsmessungen stammenden Werten für n

$N =$	0,3040	0,2534	0,2098	0,1526	0,1018	0,07642	0,05081	0,03831	0,02541
$n =$	0,1384	0,1288	0,1154	0,09825	0,07313	0,05844	0,04166	0,03245	0,02248

gibt die modifizierte Massenwirkungsformel für die Diss-konst. von $N = 0{,}3$ abwärts den Wert 0,175. Überführungszahl 0,496 gibt für die Bew. des $K^{\cdot}$

$$u = 0{,}0006658 + 0{,}0014451$$

Für NaBr sind die Zahlen weniger sicher, da Vf. sehr hohe Gefrierpunktserniedrigungen fand. Vielleicht findet Zers. statt durch die Luft. Vf. setzt $\frac{a}{n} = -5$, $\frac{b}{n} = -4$ und erhält annähernd für die Diss-konst. 0,170. Jedenfalls ergibt sich aus allem, daß die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Ionenkonzentrationen nur bei sehr verdünnten Lösungen richtig sind, daß aber die richtigen Ionenkonzentrationen dem Massenwirkungsgesetz gehorchen.

Zu den im vorigen und in diesem Jahre (siehe folgendes Referat) veröffentlichten Arbeiten von Jones und Getmann über molekulare Gefrierpunktserniedrigungen stark konzentrierter Salze bemerkt de Coppet[1], daß er bereits vor 30 Jahren ähnliche Messungen gemacht hat und daraus dieselben Schlüsse gezogen hat.[2] Er habe damals die Worte „molekulare und atomistische Gefrierpunktserniedrigungen" geprägt. Vf. gibt seine alten Tabellen in modernisierter Form wieder. Die Erniedrigung wächst bei $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2$ und Na_2CO_3 mit abnehmender Konz. Bei NH_4Cl, $NaCl$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ zeigen seine Zahlen das von Jones und Getmann beobachtete Minimum. Vf. hat auch damals schon die Existenz von Hydraten zur Erklärung herangezogen.

Harry C. Jones und Frederick H. Getmann setzen ihre im, vorigen Jahre[3] bereits z. T. veröffentlichten Messungen über den Gefrierpunkt konzentrierter Salzlösungen fort. Es ist eine große Reihe von Arbeiten der Vff. über dieses Thema erschienen[4], deren Gesamtresultate sie in einer Veröffentlichung Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen[5] zusammenfassen. Von folgenden Salzen wurden bis zu den höchst erreichbaren Konzz. (beschränkt durch Lsl. oder bei sehr tiefen Tempp. durch das zuweilen nicht ausreichende Beckmann-Thermometer) die Leitff., Gefrierpunkte, Siedepunkte, Brechungsexponenten, spez. Gewichte gemessen: Alkalihaloide, Erdalkalihaloide und -nitrate, Haloide, Nitrate und Sulfate von Mg, Zn, Cd, Al, Fe, Mn, Ni, Co, Cu und Cd, HCl, H_2SO_4, $Ce(NO_3)_3$. Die Resultate werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Fast alle 68 Elektrolyte geben eine Gefrierpunktserniedrigung, die größer ist, als ihrer Diss. entspricht; ausgenommen sind einige wenige Sulfate, die in wäss. konz. Lsgg. polymerisiert sind. Die meisten Gefrierpunktskurven haben ein ausgeprägtes Minimum. Mit wachsender Konz. nimmt, wie die Diss-Theorie verlangt, die mol. Erniedrigung zuerst ab, durchläuft dann ein Minimum, welches gewöhnlich bei der Konz. 0,1 bis 0,2 norm. liegt, und steigt von da ab wieder stetig. Auch die Siedepunktskurven zeigen ein Minimum, aber dies liegt bei einer größeren Konz. als jenes. Die Leitf-kurven

1) J. Physic. Chem. 8. 521 bis 528.

2) Ann. chim. phys. (4) **23**. 366 (1871); **25**. 502 und **26**. 98 (1872); Bull. soc. Vanoise des Sc. nat. **10**. 535 (1872); **11**. 7 (1872).

3) Jahrb. **10**. 158.

4) Chem. N. **89**. 157 bis 158; Am. Chem. J. **31**. 304 bis 359; Ber. **37**. 1511 bis 1516.

5) Z. physik. Chem. **49**. 385 bis 456.

zeigen keine Andeutung dieser Unregelmäßigkeit, sie wachsen alle, wie für kleinere Konzz. bekannt ist, mit wachsender Verd. zuerst schnell und nähern sich asymptotisch dem Maximum. Die Brechungs-

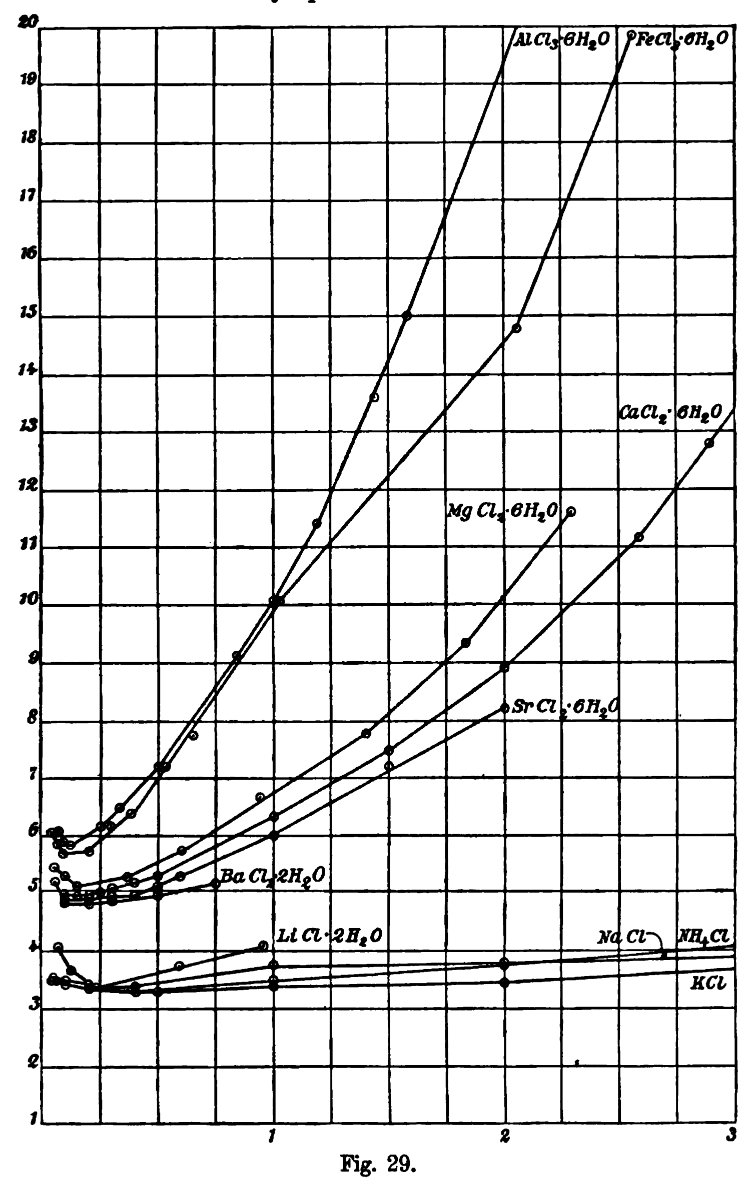


Fig. 29.

exponenten verlaufen gradlinig mit der Konz. Die Vff. erklären die Erscheinung so, daß in konz. Lsgg. sich das Lsg-mittel mit dem Gelösten zu Komplexen (Hydraten) vereinigt, wodurch ein Teil des

Wassers der Lsg. entzogen wird, und dieser entzogene Teil nun nicht mehr als Lsg-mittel wirken kann; die Lsgg. sind also in Wirklichkeit konzentrierter, als sich aus dem zugefügten Wasser und Salz berechnet. Das Minimum liegt da, wo sich Einfluß der abnehmenden Diss. und derjenige der wachsenden Hydratbildung grade

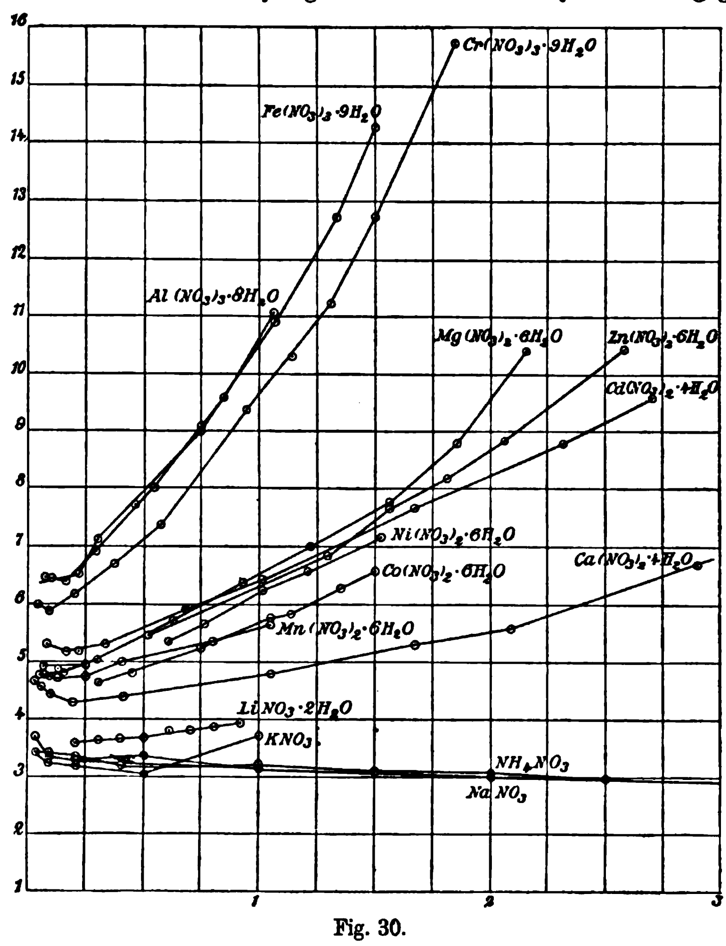


Fig. 30.

die Wage halten. Da bei höheren Tempp. die Stabilität der Hydrate kleiner ist, so folgt, daß das Minimum bei den Siedepunktsmessungen bei höherer Konz. liegen muß als bei den Gefrierpunktsmessungen, was auch der Fall ist. Es ergibt sich, daß diejenigen Substanzen, die aus der Lsg. mit der größten Anzahl Wassermoll. auskristallisieren, in konz. Lsgg. die größten mol. Gefrierpunktserniedrigungen zeigen, daß also Kristallwassergehalt mit Hydratbildung parallel geht. Diese Beziehung zeigt sich deutlich an den vom Vf. gegebenen Kurven, von

denen wir in Fig. 29 und Fig. 30 zwei wiedergeben. Fig. 29 enthält die Chloride. Bei dem kristallwasserhaltigen LiCl ist die Erhöhung stärker als bei den kristallwasserfreien anderen Alkalichloriden. Bei den ternären Erdalkalichloriden liegt die Kurve des mit nur $2\,H_2O$ kristallisierenden $BaCl_2$ am tiefsten, doch müssen die Kurven alle höher liegen als die Alkalichloride, weil sie je drei Ionen bilden. Fig. 30 enthält sämtliche gemessenen Nitrate. Die geringste Erhöhung zeigen die binären, dann die ternären und am meisten Erhöhung

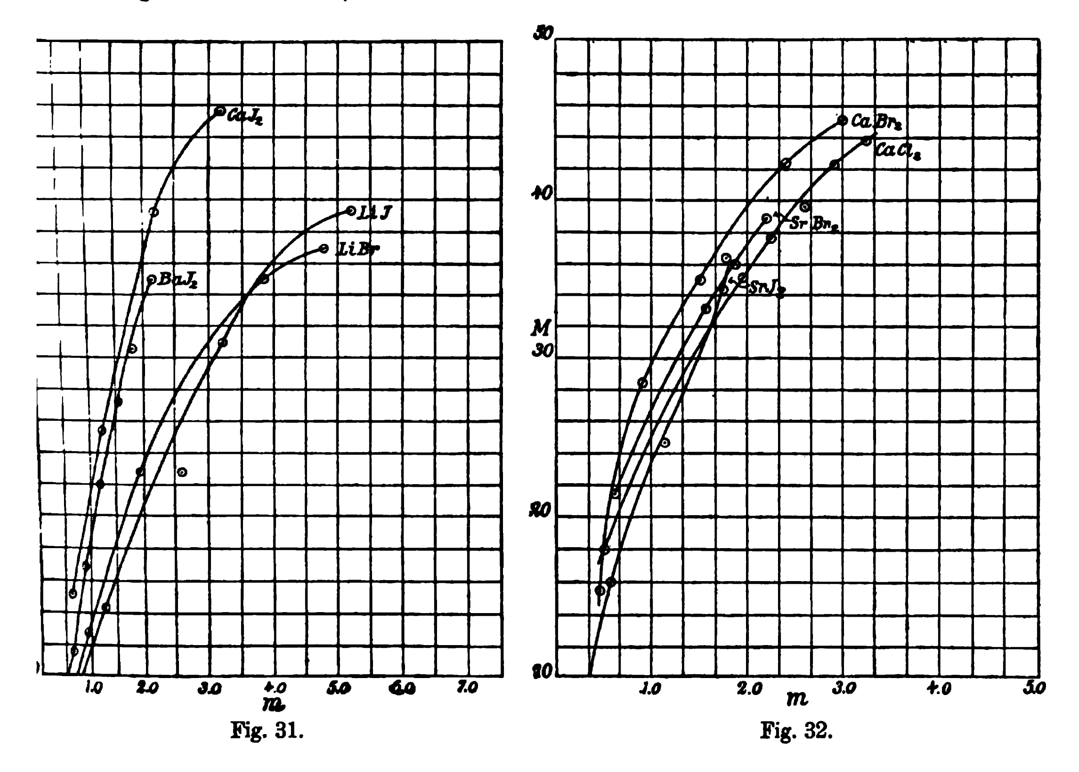


Fig. 31.

Fig. 32.

zeigen die quaternären Stoffe, wie zu erwarten war, und unter diesen gilt dieselbe Reihenfolge, wie diejenige des Kristallwassergehaltes. Nicht eine einzige Verb., die ohne Kristallwasser kristallisiert, zeigt eine sehr starke Gefrierpunktserniedrigung. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß immer dieselbe Anzahl Mol Wasser in der Lsg. gebunden sein muß, wie die im Kristall enthaltene.

Um die Zus. der Hydrate in der Lsg. zu ermitteln, muß man die Diss. kennen, um die durch sie bedingte Gefrierpunktserniedrigung zu ermitteln; ferner das spez. Gewicht, um die durch die Auflsg. hervorgerufene Kontraktion zu eliminieren. Aus den

Gefrierpunktserniedrigungen in verd. Lsgg. wurde der Diss-grad berechnet, aus diesem und der Leitf. der Lsg. der Wert für μ_∞, und der wurde dann benutzt, um aus der Leitf. der konz. Lsgg. die Ionenkonzz. derselben zu ermitteln. Folgende Tabelle gibt ein Beispiel. In ihr ist m die Konz. in Mol, bezogen auf 1000 g Lsgmittel, α = Diss-grad, L = mol. Erniedrigung, berechnet aus Konz. und Diss.; $\frac{\Delta}{m}$ = beobachtete mol. Erniedrigung; L' die korrigierte (durch Berücksichtigung des spez. Gewichtes) oder wahre mol. Er-

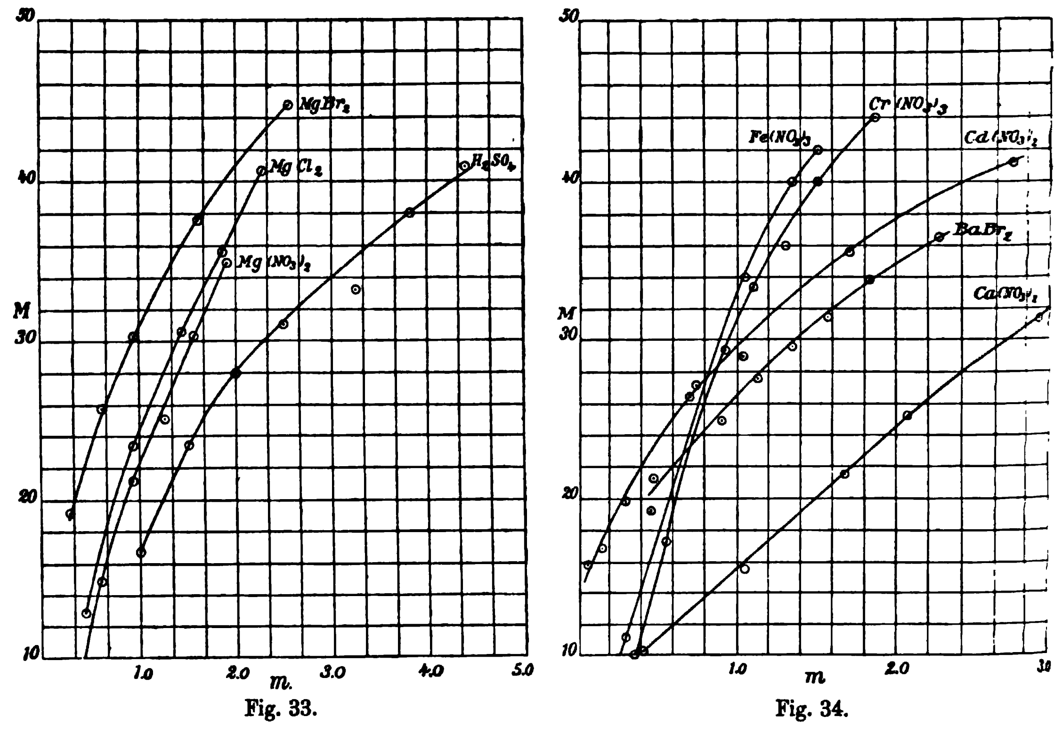


Fig. 33. Fig. 34.

niedrigung; M = Anzahl Mol H_2O in Verb. mit der gelösten Substanz; H die Anzahl Mol H_2O, die in der Lsg. mit einem Mol des Gelösten verbunden ist, d. h. die Zus. der Hydrate in der fraglichen Lsg.; H ist also $= \frac{M}{m}$. Für LiBr ergeben sich folgende Zahlen:

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	M	H
0,121	0,87	3,49	3,80	3,78	—	—
0,242	0,85	3,43	3,74	3,72	4,3	17,8
0,484	0,76	3,27	4,01	3,95	9,6	19,8
0,969	0,72	3,20	4,41	4,30	12,9	13,3

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	M	H
1,940	0,61	2,99	5,31	5,04	22,8	11,8
3,880	0,48	2,75	7,89	7,40	34,9	9,0
4,850	0,42	2,64	9,07	7,84	36,8	7,6

Die Ergebnisse der zahlreichen Tabellen zeigen die Figg. 31, 32, 33 u. 34, in denen M die Ordinate und die Konz. die Abszisse ist. Die Glätte der Kurven ist überraschend, wenn man die vielen möglichen Fehlerquellen berücksichtigt. Die Werte für H zeigen überall

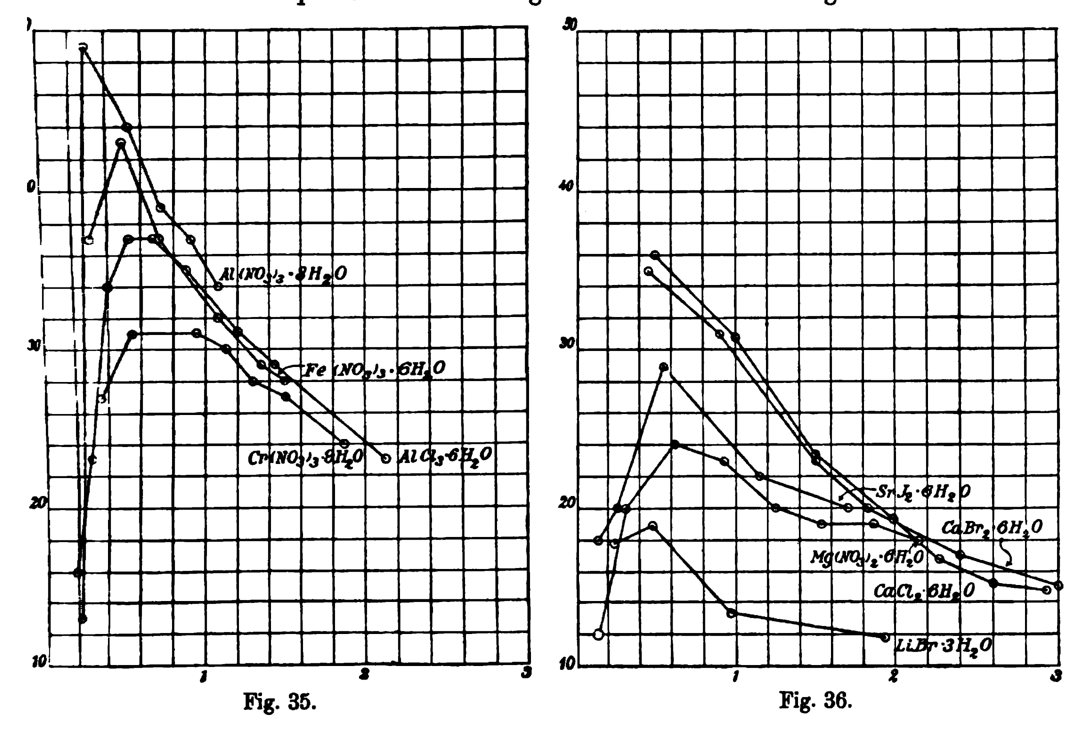


Fig. 35. Fig. 36.

ein Maximum, was vorauszusehen war, weil doch in konz. Lsg. die vorhandene Menge H_2O nicht mehr ausreicht, um größtmögliche Hydratbildung zu gestatten. Auffallend ist, daß die Konz. der größten Hydratbildung für die versch. Substanzen eine Konst. zu sein scheint; die Kurven deuten darauf hin, daß diese zwischen 0,2 und 0,6 norm. liegt. Fig. 35 u. 36 zeigen diese Verhältnisse. Wahrscheinlich sind es die Ionen, welche das Wasser addieren, denn die Konz. größter Hydratbildung liegt in einem Bereich, wo die Diss. der Stoffe noch sehr groß ist.

Weiter finden Vff., daß auch Nichtelektrolyte in wäss. Lsg. Hydrate bilden. Von den untersuchten Stoffen: Methyl-, Äthyl-,

Propylalkohol, Aceton, Acetamid, Harnstoff, Chloralhydrat, Glyzerin, Glukose, Fruktose, Mannit, Laktose und Rohrzucker zeigen die meisten geringe Hydratbildung; Glyzerin aber z. B. bildet ein sehr komplexes Hydrat. Auch Rohrzucker bildet Hydrat, doch ändert sich hier die Zus. der Hydrate nicht sehr mit der Konz.; vielleicht ist die mangelnde Diss. die Ursache. Zum Schluß dieser Arbeit äußern Vff. die Ansicht, daß man durch diese Messungen vielleicht den Grund findet, warum es anscheinend kein Verd-gesetz gibt, welches für alle Typen von Elektrolyten gilt.

In einer weiteren Arbeit über denselben Gegenstand beschäftigen sich dieselben Autoren eingehender mit den Lösungen von Nichtelektrolyten.[1] Sie kommen zu dem Schluß, daß sowohl undiss. Moll., wie auch Ionen Hydratwasser addieren können. Von den anschließend daran untersuchten org. Säuren (Essig-, Oxal-, Bernstein-, Wein- und Zitronensäure) zeigt keine die Tendenz zur Hydratbildung, wohl aber zur Polymerisation.

Schließlich befaßten sich Jones und Getmann auch mit der Existenz von Alkoholaten in Lösungen von Elektrolyten in Alkohol.[2] Hier wurden Siedepunktsmessungen an Lsgg. von LiCl, $LiNO_3$ und $Ca(NO_3)$ in Äthylalkohol gemacht. Bei den Li-Salzen ist die mol. Siedepunktserhöhung bei allen Konzz. größer, als sich aus der Diss. berechnet, bei $Ca(NO_3)_2$ nur in verd. Lsgg. Vff. schließen daraus, daß auch hier Komplexe mit dem Lsg-mittel gebildet werden.

In einer Arbeit über die Komplexität gelöster Sulfate fand A. Colson[3], daß die Gefrierpunktserniedrigung von $CuSO_4$ (0,75 Mol in 2 l) 0,7° beträgt. Wenn er das Cu mit H_2S fällte, so hatte die entstandene H_2SO_4-Lsg. den doppelten Wert 1,5°. Er schließt daraus, daß das $CuSO_4$ zweimolekülig ist, ihm also die Formel $(CuSO_4)_2$ zukommt. Eine Lsg. von 146,5 g $CuSO_4$ in einem Liter zeigte die Gefrierpunktserniedrigung von 1,7°, während eine entsprechende Säurelsg. mit gleichem SO_4-Gehalt 3,7° hatte. Ähnlich verhält es sich mit $MgSO_4$ (20,1 bezw. 40,1°). Vf. schließt daraus, daß die Formeln

des Metallsalzes	des Oxyds
HSO_4-M-O-M-SO_4H	OH-M-O-M-OH

sind. Daß das Zinkhydroxyd imstande sei, Alkali aus seinem Salz auszutreiben, schließt er daraus, daß eine Lsg. von sorgfältig ge-

1) Am. Chem. J. **32**. 308 bis 338.
2) Ib. **32**. 338 bis 342.
3) C. r. **139**. 857 bis 859.

reinigtem $Zn(OH)_2$ an sich Phenolphtalein nicht rötet, während, wenn Na_2SO_4 hinzugefügt wird, die Lsg. mit der Zeit rot wird. Titriert man sie dann wieder farblos, so wird sie bei längerem Stehen wiederum rot, und das läßt sich öfter wiederholen. Die Beobachtungen über den Gefrierpunkt lassen sich durch die viel stärkere Diss. der H_2SO_4 erklären, die noch außerdem bei der Diss. ein Ion mehr gibt. Die Rotfärbung der Zinkhydroxydlsg. bei Zusatz von Na_2SO_4 ist wohl auf Bildung eines Doppelsalzes, welches OH'-Ionen abspaltet, zurückzuführen, nicht aber kann man daraus auf die größere Basizität des $Zn(OH)_2$ gegenüber dem NaOH schließen.

Studien über vergleichende Kryoskopie[1] nennt P. W. Robertson eine Reihe von Veröffentlichungen. Die erste beschäftigt sich mit den Fettsäuren und ihren Derivaten in Phenollsg. Die mol. Gefrierpunktserniedrigung des Phenols ist 70. Aus den Abweichungen von dieser Zahl berechnet Vf. den Assoziationsgrad einer großen Anzahl org. Stoffe. Aus den Betrachtungen über den Einfluß der Konstitution heben wir folgendes hervor: Sowohl Natur wie auch Lage der substituierten Gruppen ist von Einfluß auf die Assoziation. So beeinflussen Halogene, Alkylradikale von niederem Mol-gewicht, sowie Phenyl- und Benzylgruppe, wenn sie in der α-Stellung zur Karboxylgruppe stehen, die Assoziation im gleichen Maße, haben aber wenig Einfluß, wenn sie nicht in angrenzenden Stellungen stehen. Die Säuren sind weniger diss. als die von ihnen abgeleiteten Dikarbonsäuren. Auch hier wird die Assoziation durch Substitution in der α-Stellung vermindert. Allgemein scheint ein enger Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und Veresterungsgschw. vorzuliegen.

In einer andern Arbeit[2] gibt Robertson die Zahlen für viele in Phenol gelöste org. Verbb.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit den aromatischen Säuren in Phenollösung.[3] Auch hier zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Assoziation und Veresterungsgschw., erstere ist um so kleiner, je schwerer die Veresterung ist. Die Substitutienten OH, CH_3, Cl, Br, NO_2, wenn sie in der o-Stellung zur HCO_2-Gruppe stehen, verringern die Assoziation um so mehr, je größer das Mol-gewicht des Substituenten ist. Zwei Substituenten in der o-Stellung verhindern die Assoziation gänzlich und solche Stoffe verestern sich auch sehr schwer. In der m-Stellung verringern nur die schweren Gruppen die Assoziation.

1) Proc. Chem. Soc. **19**. 223.
2) J. Lond. Chem. Soc. **83**. 1425 bis 1440.
3) Proc. Chem. Soc. **20**. 222 bis 223; J. Lond. Chem. Soc. **85**. 1617 bis 1622.

In einer Arbeit über den Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln[1] haben G. Bruni und A. Manuelli den Mol-zustand von wasserfreiem und kristallwasserhaltigem $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ in Urethan und Acetamid durch Gefrierpunktsmessungen bestimmt. Das Urethan schmolz bei 49° und die Erniedrigungskonst. betrug 41,4. Die wasserfreien Chloride von Mn, Co und Cu hatten in diesem schlecht dissoziierenden Lsg-mittel norm. Mol-gewicht, während in der Auflsg. der kristallwasserhaltigen vier Chloride nur ein Teil des Kristallwassers von den Salzen festgehalten wird. Acetamid, welches die hohe DC = 59,2 hat, also ein gutes Diss-vermögen besitzt, hat den Siedepunkt 82° und die Erniedrigungskonst. 36,3. KJ ist in Lsg. von der Konz. 0,5 bis 2,2 in 100 g Acetamid vollkommen diss., und dementsprechend sind auch die Chloride von Mn, Co und Cu sehr weitgehend diss. Von den wasserhaltigen Salzen ist das Wasser vollständig abgespalten. Entweder sind bei dem hohen Schmelzpunkt die Hydrate nicht mehr beständig, oder es entstehen Additionsprodukte.

Nach Schenck und Auwers[2] besitzen die beiden Schmelzpunkte des p-Azoxyanisols eine sehr große mol. Erniedrigungskonst., aber die erhaltenen Werte sind zwischen 500° und 900° unsicher. Auwers hat als wahrscheinlichen Wert 545 angegeben, aber bei einer Lsg. von Benzyl in dem Anisol den Wert 860 gefunden. Monmouth Smith und W. H. Mc Clelland[3] fanden mit acht versch. org. Stoffen von versch. Typus Werte zwischen 514 und 625, im Mittel 562 in guter Übereinstimmung mit Auwers. Sie fanden ferner, daß ebenso wie Benzyl auch andere Ketone eine zu große Erniedrigung geben. Vielleicht sind die Ketone in dem festen Azoxyanisol ebenfalls lsl.

Giuseppe Oddo und Mario Tealdi[4] untersuchten das kryoskopische Verhalten der Halogenverbindungen der Elemente, gelöst in Phosphoroxychlorid. Aus ihren und Waldens Versuchen ziehen sie folgende Schlüsse: Außer $SnCl_4$, welches mit $POCl_3$ die Verb. $POCl_3 2SnCl_4$ bildet, haben die Halogenverbb. der mittleren Reihe des periodischen Systems norm. Mol-gewicht, so z. B. CCl_4, $SiCl_4$ und $SiBr_4$. Diejenigen Elemente, die zwischen den Metallen und Metalloiden stehen, bilden besonders häufig Komplexverbb. Die Halogenverbb. mit wenig Halogen, z. B. PCl_3, PBr_3, AsF_3, S_2Cl_2, JCl und ähnliche, sind stets nur zum Teil diss., die höher halogenierten, z. B. JCl_3, PCl_5, PBr_5, $BiCl_3$, $BiBr_3$, $PtCl_4$,

1) Z. Elch. **10**. 601 bis 604. 2) Vgl. z. B. Jahrb. **10**. 164.
3) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1446 bis 1450.
4) Gaz. chim. **33**. II, 427 bis 449.

$FeCl_3$, $AuCl_3$ usw., sind stets diss., aber immer nur in zwei Teile, weitergehend ist die Diss. nie. Demnach ist $POCl_3$ ein ionisierendes Lsg-mittel und die Diss-formel ist z. B. $PBr_5^{\cdot} = PBr_4 + Br'$. Aber auch im Benzol und CCl_4 zeigen die sämtlichen Stoffe eine Diss. in zwei Teile, hier aber offenbar nach der Formel $PBr_5 = PBr_3 + Br_2$.

R. Schenck und E. Buck suchten das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs zu ermitteln.[1] Das einzige Lösungsmittel, welches sie finden konnten, war der flüssige weiße P. Derselbe löst auch Naphthalin, und mit Hilfe des letzteren wurde die mol. Gefrierpunktserniedrigung zu etwa 330 gefunden. Nun wurden die Gefrierpunktsversuche mit einer Lsg. von gelbem, festem Phosphorwasserstoff in P gemacht, und es ergab sich, daß das Mol-gewicht erheblich größer ist als der Formel P_4H_2 entspricht, und zwar ungefähr dreimal so groß. Danach wäre die Formel des Phosphorwasserstoffs $P_{12}H_6$.

Guinchant und Chrétien (Kryoskopische Studien von Lösungen in Antimonsulfid)[2] beabsichtigten, die Frage zu entscheiden, ob die Auflsg. von Sb in Sb_2S_3 unter Bildung des Sulfids SbS stattfindet. Eine Entscheidung ließ sich zwar nicht treffen, aber die sonstigen Resultate sind recht interessant. Das Sb_2S_3 schmilzt bei 540°. Ag_2S und PbS geben Erniedrigungskonstt. des Schmelzpunktes von 793,6 und 788,7, also in guter Übereinstimmung im Mittel $k = 790$. Berechnet man nach der van't Hoffschen Formel $k = \frac{0{,}02\,T^2}{L}$, worin $T = 540 + 273$ ist, die Schmelzwärme L, so ergibt sich mit $k = 790$ der Wert 16,7 cal. Vff. bestimmten auf kalorimetrischem Wege die Schmelzwärme und fanden 17,5, was in Anbetracht der recht schwierigen Messungen als vorzügliche Übereinstimmung betrachtet werden kann. Ferner wurde Sb in dem Sulfid gelöst, und es ergab sich das Mol-gewicht desselben zu 113, während das Atomgewicht bekanntlich 120 ist. Antimon löst sich also einwertig in seinem Sulfid auf. Ob dabei SbS gebildet wird, läßt sich nicht entscheiden.

Wilhelm Biltz und John Aldous Clinch haben einige Mol-gewichtsbestimmungen an Acetylacetonaten gemacht.[3] Die Acetylacetonate der seltenen Erden sind in org. nichtassoziierten Lsg-mitteln polymer, diejenigen von Al und Zr haben einfache Molgröße.

1) Ber. **37**. 915 bis 917.
2) C. r. **138**. 1269 bis 1272.
3) Z. anorg. Chem. **40**. 218 bis 224.

Elektronentheorie.

Eine große Anzahl von Untersuchungen beschäftigt sich mit der Dynamik des Elektrons. Es handelt sich dabei um die Fragen, wie ist das elektromagnetische Feld eines mit beliebiger Gschw. bewegten Elektrons beschaffen? Was geschieht, wenn ein Elektron beschleunigt oder verzögert wird? Welche Energiemengen sind dazu nötig, bezw. werden dabei frei? Das allgemeine Problem ist noch nicht gelöst. Im besondern ist die theoretisch wichtige Frage, ob ein Elektron mit mehr als Lichtgschw. bewegt werden kann, in versch. Sinne beantwortet worden. Nach Sommerfeld[1] ist es unmöglich, ein Elektron über Lichtgschw. hinaus zu beschleunigen (durch Zufuhr endlicher Energiemengen), wenn man die Ladung des Elektrons sich auf seiner Oberfläche verteilt denkt; dagegen ist es möglich, wenn man für das Elektron eine Vol-ladung annimmt.

Wichtig ist die Kenntnis der Dynamik des Elektrons für die Theorie der Röntgenstrahlen. Man nimmt jetzt an, daß die Röntgenstrahlen diejenige Erschütterung des Äthers darstellen, die entsteht, wenn mit sehr großer Gschw. bewegte Elektronen plötzlich aufgehalten werden. Röntgenstrahlen sind nach dieser Anschauung keine Ätherwellen sondern Ätherimpulse. W. Wien[2] zeigt in einer Abhandlung „Über die Theorie der Röntgenstrahlen", daß man unter gewissen Voraussetzungen aus der Energie der Röntgenstrahlen einen Schluß ziehen kann auf den Bremsweg der die Röntgenstrahlen erzeugenden Elektronen, d. h. auf die Strecke, innerhalb welcher die Elektronen von ihrer ursprünglichen Gschw. bis zur Ruhe verzögert werden. Diese Strecke selbst ist natürlich direkt der Beobachtung nicht zugänglich. Aus den Versuchen von Haga und Wind läßt sich aber die sogen. Impulsbreite (b) der Röntgenstrahlen berechnen. (Die Impulsbreite bei Stößen entspricht der Wellenlänge bei periodischen Bewegungen.) Die Impulsbreite ist mit dem Bremsweg (l) bei Annahme einer gleichförmigen Verzögerung durch die Gleichung: $b = ct = 2l\frac{c}{v}$ verbunden. Messung von Impulsbreite und Energie der Strahlung würde also eine Prüfung der Theorie ermöglichen. Vergleichende Messungen liegen noch nicht vor.

Der Wunsch, die Elektronenlehre zu einer Theorie von der Konstitution der Materie zu verwerten, hatte H. A. Lorentz[3] zu der

1) Gött. Nachr. 99 bis 130.
2) Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 1. 215 bis 220.
3) Vgl. Encyklop. d. math. Wiss. 5. 145 ff.

Hypothese geführt, daß alle Materie aus Elektronen zusammengesetzt sei. Die Abweichung des Verhaltens von Materie und Äther gegenüber elektrischen und optischen Erscheinungen sollte nur durch die Anwesenheit der die Körper bildenden Elektronen sein. So elegant diese Hypothese auch eine große Zahl von Erscheinungen zu erklären vermochte, besonders die Dispersionserscheinungen, so ließ sie andererseits gewisse Erscheinungen voraussehen, die experimentell nicht aufgefunden werden konnten. Es waren dies Erscheinungen, bei denen die Bewegung der Erde einen Einfluß auf optische und elektrische Eigenschaften der Körper haben sollte. Zwar waren die berechneten Effekte, die sich nach der Theorie zeigen sollten, z. B. die Doppelbrechung homogener Körper in der Richtung der Erdbewegung, so schwach, daß es sehr feiner Methoden bedurfte, um sie auffinden zu können; aber gerade die optischen Methoden sind ja in den letzten Jahren so vervollkommnet worden, daß sich mit Sicherheit nachweisen ließ, daß Effekte von der berechneten Größe nicht vorhanden waren. Lorentz[1] erweiterte nun seine ursprüngliche Hypothese in der Richtung, daß er die Gestalt des Elektrons nicht als fest und kugelförmig annahm, sondern als abhängig von der Gschw. (v) seiner Bewegung, und zwar als ein sogen. Heavisidesches Ellipsoid, dessen Achsen sich verhalten wie $1:1:1-\frac{v^2}{c^2}$; c ist die Lichtgschw. Diese auf den ersten Blick sehr komplizierte Annahme ist tatsächlich mathematisch die einfachste. Die beim ruhenden Elektron kugelförmigen Niveauflächen werden bei der Bewegung nämlich zu solchen Heavisideschen Ellipsoiden deformiert und es erscheint deshalb als das einfachste, die Oberfläche des Elektrons auch als eine solche Fläche anzunehmen. Dann erklären sich aber die negativen Ergebnisse der oben angedeuteten optischen und elektrischen Versuche von selbst; es wird nämlich bei der Bewegung die Gestalt des Körpers, an dem einer der Effekte konstatiert werden soll, so verändert, daß der Effekt dauernd Null bleibt.

Aus einer größeren Abhandlung von P. Drude[2] (Elektronentheorie und optische Erscheinungen) sollen hier nur einige Punkte hervorgehoben werden. Die Elektronentheorie erklärt die Dispersionserscheinungen dadurch, daß sie annimmt, im Molekül können gewisse Teilchen, die elektrisch geladen sind, Schwingungen um eine Gleichgewichtslage ausführen. Aus dem Zeemannschen Phänomen und der

---

1) Amsterd. Akad. Ber. 27. Mai 1904; Amst. Proc. 6. 809 bis 831; vgl. auch W. Wien, Physik. Z. 5. 393 bis 395; J. Larmor, Phil. Mag. 7. 621 bis 625.

2) Ann. Phys. 14. 677 bis 725, 936 bis 961.

magnetischen Drehung der Polarisationsebene läßt sich nun ableiten, daß diese schwingenden Teilchen negativ geladen sind, und daß ihre spez. Ladung $\frac{e}{m}$ ungefähr dieselbe ist, wie sie aus den Beobachtungen an Kathodenstrahlen sich ergibt. Die Dispersionstheorie gestattet, wenn man die spez. Ladung der schwingenden Teilchen kennt, die Anzahl derselben im ccm zu berechnen. Da man die Anzahl der Moleküle im ccm kennt, so kann man dann die Anzahl der Elektronen, die an einem Molekül schwingungsfähig sind, berechnen, oder vielmehr es läßt sich eine untere Grenze p für die Summe der Elektronen im Molekül, welche durch ihre Bew. Einfluß auf den Brechungsindex haben, angeben. Außer diesen leichter beweglichen Elektronen läßt die Theorie noch fester gebundene voraussehen. Diese müssen, da die elastische Kraft, die sie in ihrer Ruhelage festzuhalten sucht, größer ist, schnellere Schwingungen ausführen, als die leichter beweglichen. Ihre Eigenperiode würde weit im Ultravioletten liegen. Sie haben deshalb, wie die Dispersionstheorie lehrt, wenig Einfluß auf den Brechungsindex. Drude kommt dabei z. B. zu dem bemerkenswerten Satze, daß durch Doppelbindungen bei org. Verbb. die Zahl der den Brechungsindex beeinflussenden Elektronen zurückgeht. Im übrigen ist die Größe p eine additive Eigenschaft der Atome bezw. Atomgruppen, aus denen sich das Molekül zusammensetzt. Drude zieht nun die Abeggsche Valenztheorie heran und findet, daß die (nach Abeggscher Bezeichnung) positive Valenzzahl eines Atoms die Anzahl der am Atom loser haftenden negativen Elektronen bezeichnet; die negative Valenz bezeichnet die Fähigkeit eines Atoms, eine Anzahl negativer Elektronen von anderen Atomen loszureißen oder wenigstens fester an sich zu ketten; diese letztere läßt sich aus dem Dispersionsverlauf nicht bestimmen.

Die übrigen in der Abhandlung enthaltenen Resultate, wie z. B. die Berechnung der Anzahl der in den Metallen frei beweglichen Leitungsionen (0,5 bis 7,5 pro Metallatom), müssen im Original nachgesehen werden. Die so berechneten Zahlen gestatten im allgemeinen die thermoelektrischen Eigenschaften der Metalle nach Größenordnung und Vorzeichen zu bestimmen.

Von J. J. Thomson[1] liegt eine Abhandlung vor über die Struktur des Atoms. Vf. denkt sich in Anlehnung an Lord Kelvin ein Atom, bestehend aus einer (großen) Anzahl von negativen Elek-

---

1) Phil. Mag. (6) 7. 237 bis 265; auch J. J. Thomson, Elektrizität und Materie, übersetzt von Siebert. (Die Wissenschaft, Heft 3. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1904.)

ronen, die sich in einer von positiver Elektrizität ausgefüllten Kugel befinden. Natürlich muß die Gesamtladung des Atoms gleich Null sein. Thomson nimmt an, daß das von den Elektronen eingenommene Volumen klein ist gegen das Volumen des ganzen Atoms. Die Dichte der Elektrizität in den Elektronen muß also viel größer sein als die der (positiven) Elektrizität, die die Kugel erfüllt. Die Masse des Atoms wird aus diesem Grunde wesentlich nur von der Anzahl der (negativen) Elektronen abhängen. Thomson stellt sich nun die Aufgabe, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen eine Anzahl in der Kugel verteilter Elektronen in stabilem Gleichgewicht ist. Nehmen wir z. B. an, daß 4 Elektronen vorhanden seien. Aus der Wechselwirkung der gegenseitigen Abstoßung dieser 4 Elektronen und der Anziehung, die sie von der die Kugel füllenden + Elektrizität erfahren, wird sich eine Konstellation herstellen, bei der die 4 Elektronen an den Ecken eines Tetraeders sich befinden, das von der mit positiver Elektrizität gefüllten Kugel umschlossen wird; vorausgesetzt, daß die Elektronen sich im Ruhezustand befinden. Um nun ein Bild zu haben, das die Struktur der Atome und besonders auch das periodische System plausibel machen kann, nimmt Thomson an, daß die Elektronen gezwungen sein sollen, in einer Ebene zu bleiben. Es zeigt sich, daß dies nur möglich ist, wenn sie um eine zu dieser Ebene senkrechte Achse rotieren und zwar mit einer Gschw., die einen gewissen unteren Grenzwert überschreitet. Sind weniger als 6 Elektronen vorhanden, so ordnen sich dieselben auf einem Ringe an, der um seine Achse rotiert. Bei 6 und mehr Elektronen ist die Anordnung auf einem Ring bei noch so großer Rotationsgschw. nicht mehr stabil. Bei steigender Anzahl der Elektronen müssen immer mehr Elektronen sich innerhalb des Ringes befinden, so daß sich als diejenige Anordnung, welche eine möglichst große Stabilität des Ganzen bedingt, folgende ergibt: Die Elektronen ordnen sich auf konzentrischen Ringen an, so daß die Anzahl der zu einem Ring gehörenden Elektronen mit dem Radius des Ringes wächst. Die besondere Anordnung der Elektronen läßt sich für jede Anzahl bestimmen. Z. B. ordnen sich 60 Elektronen so an, daß 5 Ringe gebildet werden, von bezw. 20, 16, 13, 8, 3 Elektronen. Es ergibt sich hierbei nun das merkwürdige Resultat, daß gewisse Ringformen immer wiederkehren. Läßt man z. B. den 20-Ring fort, so geben die übrig bleibenden die für 40 Elektronen stabile Anordnung, läßt man auch noch den 16-Ring fort, so erhält man die für 24 Elektronen stabile Anordnung. Thomson meint nun, daß Gebilde, die dieselben Ringe enthalten, ähnliche Eigenschaften haben

müssen, wenn auch die Anzahl der sie zusammensetzenden Elektronen sehr verschieden ist. Wird die Anzahl der Elektronen, von einem Körper (24) ausgehend vergrößert, so werden sich die Körper mit den nächst größeren Elektronenzahlen in ihrem inneren Bau zunächst mehr von dem Ausgangskörper (24) unterscheiden, bis wieder dieselbe innere Anordnung nur mit Zufügung eines weiteren Ringes erreicht ist (40 bezw. 60). Folgende Tabelle mag dies veranschaulichen:

Anzahl der Elektronen:	**24**	25	30	35	**40**	45	50	55	**60**
Anordnung:							18	19	20
				16	16	17	15	16	16
	13	13	15	12	13	14	11	12	13
	8	9	10	6	8	10	5	7	8
	3	3	5	1	3	4	1	1	3

Eine gewisse Analogie mit dem periodischen System läßt sich nicht verkennen. Auch die Wertigkeit der Atome läßt sich mit Hilfe dieses Bildes plausibel machen (l. c. S. 259 ff.). Sogar die radioaktiven Elemente lassen sich in diesem System unterbringen. Wir hatten gesehen, daß die Elektronen, wenn sie in einer Ebene bleiben sollen, rotieren müssen. Eine Rotation von Elektronen ist aber mit Ausstrahlung von elektromagnetischer Energie verbunden; diese kann nur der Bewegungsenergie entnommen werden. Die Folge davon wird sein, daß die Rotationsgschw. langsam abnimmt, sehr langsam im allgemeinen.[1] Jedenfalls ist es aber denkbar, daß infolge der Strahlung die Rotationsgschw. unter den Grenzwert herabsinkt, der die Stabilität des ganzen Gebäudes bedingt. Dann wird das Atom explosionsartig zertrümmert; dies ist der Augenblick, wo ein Atom seine radioaktive Eigenschaft äußert. Man sieht, daß hiernach streng genommen alle Atome radioaktiv sein müßten; und in der Tat nimmt Thomson ja auch an, daß Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft aller Materie ist. (Vgl. darüber die betr. Kapitel unter Radioaktivität.)

Ionentheorie.

Eine beachtenswerte Diskussion über die Realität kleiner Ionenkonzz. ist durch eine Arbeit von F. Haber[2] „Zeitgrößen der

1) Die Gschw. der Abnahme hängt von der Anordnung der Elektronen in den Ringen ab.

2) Z. Elch. **10**. 433 bis 436.

Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension" angeregt worden. Die Konz. der Ag-Ionen in einer Lsg. von Silbercyankalium ergibt sich aus den Potentialmessungen zu etwa 10^{-23}, eine Zahl, die zusammen mit unseren Annahmen über die Atomgröße dazu führen würde, Gebiete in der Lsg. anzunehmen, die keine Ag-Ionen enthalten. Dies veranlaßte Ostwald[1] zu der Auffassung, „daß im allgemeinen jedes Silberatom vorübergehend in den Ionenzustand gelangt, daß aber seine Existenzdauer in diesem Zustande nur den Bruchteil $2 \cdot 10^{-16}$ von seiner Existenzdauer im Zustand des Komplexes $Ag_2(CN)_2$ ist." Haber zeigt nun, daß zwischen der Bildungsgschw. und der Zerfallgschw. des Komplexions die Beziehung bestehen muß

$$\frac{Z_{bk}}{Z_{zk}} = \frac{[Ag^{\cdot}][CN']^3}{[Ag(CN)_3'']} = 1{,}13 \cdot 10^{-22}.$$

$1{,}13 \cdot 10^{-22}$ ist die Beständigkeits- bezw. Diss-Konst. des Komplexes. Diese läßt sich also auffassen als das Verhältnis der Bildungszeit zur Zerfallzeit des Komplexes bei Einheitswerten der bez. Konzz. Gibt man dem Zähler Z_{bk} den Wert von 0,001 bis 0,0001 Sek., so würde eine $^1/_1$ n. $Ag(CN)_3''$-Lsg. noch in Jahrtausenden keine meßbaren $Ag^{\cdot}$-Mengen abspalten; setzt man Z_{zk} zu etwa 10^{-2} Sek., so würde die Komplexbildungszeit 10^{-24} Sek. betragen. Ersteres verträgt sich nicht mit der bekannten Fällbarkeit des Ag durch Metalle, letzteres ergäbe das Resultat, daß der Elektrizitätstransport innerhalb atomistischer Dimensionen um 1 Million mal schneller geht als die Lichtübertragung auf gleiche Entfernung, 10^{-18}. Somit vermeidet man mit der Auffassung von Ostwald eine Schwierigkeit, um in die andere hineinzugelangen. Vf. kommt zu dem Resultat, daß die Realität der winzigen Konzz., die man aus den EMKK. in Komplexlsgg. berechnet, nicht ohne Willkür behauptet werden kann. Nach atomistischer Vorstellungsart könne man sich mit der Realität von Konzz., die kleiner als die OH'-Konz. in $^1/_1$ ionennormaler H_2SO_4 sind, nicht ohne weiteres, mit Konzz., die gleich oder kleiner als jene des $Ag^{\cdot}$ im $AgK_2(CN)_3$ sind, gar nicht mehr abfinden.

Dazu bemerkt G. Bodländer[2] in einer Notiz „Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension", daß er der obigen Formel beistimme, daß aber eine Mischung von n. $Ag^{\cdot}$-Lsg. mit n. CN'-Lsg. unmöglich ist, und daß sich deshalb für diese unmögliche Lsg. eine unmögliche Gschw. berechnen lassen muß. Auch ist die Annahme nicht bewiesen, daß

1) Allgem. Chem. 1898. II. 1, S. 881. 2) Z. Elch. 10. 604 bis 607.

die Rk-gschw. zwischen Konzz. von 10^{-24} und 1 der Konz. proportional sein muß. Ferner ist die Proportionalität zwischen aktiver Masse und Konz. nur für mäßige Konzz. nachgewiesen, und es ist möglich, daß die elektromotorisch gemessene Masse (nach der Nernstschen Formel) nicht die Konz. angibt, denn bei hohen Konzz. nimmt die aktive Masse viel stärker zu als die Konz.; so kann eine Lsg. 10^{10} freie $Ag^{\cdot}$-Ionen enthalten, die nur eine aktive Masse von 8 Ionen haben, und somit ist ein unlösbarer Widerspruch nicht vorhanden. Haber sagt mit Recht, daß das Potential von Ag gegen eine Kaliumsilbercyanidlsg., aus dem die kleinen Konzz. berechnet sind, in letzter Linie dem Vorgang entspricht

$$Ag + 3\,CN' + \oplus \rightleftarrows Ag(CN)_3''$$

und daß es sich aus dem Potential *ep* bei Einheitskonzz. der Ionen CN' und $Ag(CN)_3''$ nach der Gleichung ergibt:

$$E = ep - 0{,}058 \log \frac{[Ag(CN)_3'']}{[CN']^3}.$$

Haber meint, daß man nicht ohne Willkür behaupten könne, daß derselbe Wert E sich auch aus der Gleichung

$$E = ep' - 0{,}058 \log [Ag^{\cdot}]$$

ergeben müsse, wo ep' die zur Absch. der Ag-ionen aus ihrer normalen Lsg. erforderliche EMK bedeutet. Vf. glaubt, daß im Gegenteil diese Möglichkeit nicht ohne Willkür bestritten werden kann. Das Potential des Silbers in einer mit AgCl gesättigten KCl-Lsg. gibt in letzter Linie die Energie des Vorgangs

$$Ag + Cl' + \oplus = AgCl$$

und man könnte auch hier sagen, daß das Elektrodenpotential nur zu der Konz. der in großer Menge vorhandenen Cl-ionen in direkter Beziehung steht, die durch die Gleichung:

$$E = ep'' + 0{,}058 \log [Cl']$$

ausgedrückt wird. Daß aber daneben auch die durch die Gleichung

$$E = ep' - 0{,}058 \log [Ag^{\cdot}]$$

ausgedrückte Beziehung zu der Ag-ionenkonz. eine reale Bedeutung besitzt und kein bloßes Postulat ist, ergibt sich daraus, daß sich die auf diesem Wege berechnete Ag-ionenkonz. in der KCl-Lsg., wenigstens bei kleinen Cl'-Konzz., rein analytisch bestätigen läßt. Daß die Konz. unter Umständen kein Maß für die aktive Masse zu sein braucht, ist z. B. auch eine Folge der Auffassung von Warburg, E. Meyer und Nernst[1] nach der die Konzz. in unmittelbarer Nähe der Elektroden andere sind als in der Fl.

1) Vgl. Krüger, Z. phys. Chem. **45**. 69; Jahrb. **10**. 379ff.

Nimmt man mit Haber 10^{-18} Sek. als das Minimum der Zeit an, während der ein einmal frei gewordenes Ion freibleiben muß, so ist allerdings ein Widerspruch mit der schnellen Einstellung von Elektroden vorhanden. Aber das ist kein Einwand gegen die Nernstsche Formel, denn bei Hg in KCN stehen die Hg-Ionen im Gleichgewicht mit Cyan- und Mercuricyanid-Ionen, diese also auch im Gleichgewicht mit einem gewissen Potential des metallischen Hg; man kann sich vorstellen, daß die Cyanionen ihre Ladung abgeben und das freie Cyan mit dem Hg reagiert:

$$2\,CN' = 2\,CN + 2\ominus;\ 2\,CN + Hg + 2\,CN' = Hg(CN)_4''.$$

Haben beide Ionenarten geringe Elektroaffinität, so werden die Anionen leichter ihre negative Ladung abgeben, als das Metall die positiven Ladungen aufnimmt. Die großen Gschww. der Rkk. in komplexen Lsgg., die nach Haber die Realität der kleinen Ionenkonzz. unwahrscheinlich machen, kann man auch durch die Annahme erklären, daß die Metallionen keine Zwischenrolle übernehmen. Wenn $K_2Ag(CN)_3$ mit Na_2S reagiert, kann diese Rk. in den Etappen erfolgen:

$$2\,K_2Ag(CN)_3 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + 2\,Ag(CN)_3'';$$
$$2\,Ag(CN)_3'' \rightleftarrows 2\,Ag^{\cdot} + 6\,CN';$$
$$2\,Ag^{\cdot} + S'' \rightleftarrows Ag_2S.$$

Sie kann aber auch stattfinden, indem etwa zuerst ein größeres Komplexion entsteht:

$$2\,Ag(CN)_3'' + S'' \rightleftarrows Ag_2(CN)_6S'''''',$$

das dann nach der Gleichung zerfällt:

$$Ag_2(CN)_6S'''''' = Ag_2S + 6\,CN'$$

etwa in der gleichen Weise wie das Anion des Kaliumsilberthiosulfats Ag_2S abspaltet.

Bei der elektrolytischen Absch. von Ag könnte das Ion $Ag(CN)_3''$ zunächst, ähnlich wie das Ion $Fe(CN)_6''''$ eine neg. Ladung aufnehmen:

$$Ag(CN)_3'' + \ominus = Ag(CN)_3''',$$

worauf dann das unbeständige $Ag(CN)_3'''$ in $Ag + 3\,CN'$ zerfiele. Analog wäre denn auch die Fällung des Ag durch Zn zu deuten.

Dasselbe Thema behandelt R. Abegg in einer Notiz[1] Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen. Die große Nachbildungsgschw. der Ionen, die eine Voraussetzung der von Danneel[2] verteidigten primären Ausfällung der Ag-Ionen aus der KCN-Lsg. ist, scheint sich daraus zu ergeben, daß eine komplexe Hg-Lsg. mit der äußerst kleinen Hg-

1) Z. Elch. **10**. 607 bis 609. 2) Ib. **9**. 762 (1903).

Ionenkonz. 10^{-40} noch gut depolarisiert, während eine durch Wasserzusatz zu einem einfachen Hg-Salz hervorgerufene Verd. viel früher schädlich auf die gute Depolarisation wirkt. Es scheint, daß die Depolarisation weniger von der „aktuellen Konz." der maßgebenden Ionen als von ihrer „potentiellen Konz." abhängt. Für die Realität der kleinsten Ionenkonzz. spricht vor allem die brillante Übereinstimmung der elektromotorisch gemessenen $H^{\cdot}$-Konzz. im Alkali mit den nach anderen Methoden gefundenen Konzz.

H. Danneel[1] (Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension) wendet sich gegen die Grundlage der Haberschen Rechnung, nämlich gegen die Berechnung der zur Rk. nötigen Zeit. Haber nimmt an, daß bei der Rk. die Elektrizität atomistische Dimensionen durchlaufen müsse. Die Annahme ist unnötig, wenn man für die Rk. eine direkte Berührung der reagierenden Teilchen voraussetzt, da ja die Elektrizität auf ihrer Oberfläche verteilt sein dürfte. Dann ist die Entfernung unendlich klein, die Rk-gschw. also unendlich groß. Vielleicht besteht aber die Rk. nur in einer mehr oder weniger großen Annäherung, und auch die Diss. ist nur eine durch die hohe DC des Mediums hervorgerufene Entfernung der verbundenen Teilchen voneinander. Diese Auffassung aber ist vorläufig noch nicht fruchtbar genug, um die alte Auffassung der vollkommenen Trennung bei der Diss. zu ersetzen.

Auf die drei vorstehenden Arbeiten erwidert Haber[2] (Über die kleinen Konzentrationen), daß die von Danneel angegebenen Gründe für die primäre Absch. von O aus Wasser, H aus Kalilauge und Ag aus KCN-Lsgg. ihn aus verschiedenen Ursachen nicht überzeugt haben. Gegen Bodländer macht Vf. geltend, daß wir für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in diesem extremen Konzgebiet, die Bodländer voraussetzt, keine Beweise haben. Vf. hält auch daran fest, daß die für die Komplexlsgg. erforderliche ungeheure Rk-gschw. mit den aus der Physik bekannten Gschww. des Lichtes und der Elektrizität im Widerspruch steht, bleibt aber bei der unbewiesenen Annahme, daß man die Atomdimensionen als Minimum des von der Elektrizität bei Ionenrkk. zurückzulegenden Weges betrachten muß. Besonders betont Vf. seine Übereinstimmung mit Bodländer, daß auch Rkk. zwischen undiss. Gebilden große Gschww. haben können. Die Ionenrkk. haben gegen die Rkk. undiss. Gebilde wegen der Bew. des Elektrons nur einige Zehnerpotenzen voraus.

1) Z. Elch. **10**. 609 bis 610.

2) Ib. **10**. 773 bis 776.

Im Anschluß an den letzten Satz sei bemerkt, daß Walther Löb in einer kurzen Notiz über Ionenreaktionen in der organischen Chemie[1] aus Veranlassung einiger neuerer Arbeiten über das Thema (Goldschmidt[2], Walden[3] usw.) darauf hinweist, daß er bereits früher[4] die Annahme vertreten habe, daß die org. Rkk. meist Ionenrkk. sind. Er führt das an einigen Beispielen näher aus.

Einige „charakteristische Versuche zur Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise der Ionen" beschreibt F. Dupré[5], die allerdings z. T. unsern Lesern bekannt sind: $K_2CrO_4 + BaCl_2$ gibt keinen Niederschlag von $BaCrO_4$, wenn HCl, also viel H˙-Ion zugegen ist, denn das in Wasser lsl. $BaCrO_4$ löst sich leichter in starker Säure (wohl, weil durch die H˙-Ionen die Konz. der CrO_4''-Ionen verkleinert wird und somit das Lsl-produkt der $BaCrO_4$ unüberschritten bleibt). Fügt man aber $NaCH_3COO$ hinzu, so verschwinden die H˙-Ionen in der Essigsäure und der Niederschlag fällt aus. — Die Fällung von S aus Natriumthiosulfat durch Essigsäure wird verhindert, wenn man die Diss. der Essigsäure durch $NaCH_3COO$ zurückdrängt. — Einige weitere Versuche beziehen sich auf Farbänderungen, über die wir bereits mehrfach berichtet haben.[6]

Alex Naumann beschäftigte sich mit der Reaktion von Salzen in nichtwässerigen Lösungsmitteln[7], und zwar in Äthylacetat, Aceton (zusammen mit W. Eidmann, P. Schulz, E. Vogt und M. Müller) und Pyridin (zusammen mit J. Schröder). Zugleich wurden Lsll. bestimmt. Die Arbeit enthält zunächst nur eine Zusammenstellung der beobachteten Rkk., dürfte aber bei weiterer Durchführung interessante Ausblicke auf die Anwendung der Diss-theorie auf nichtwäss. Lsgg. gewähren.

In einem zusammenfassenden Artikel: Die physikalischen Eigenschaften wässeriger Salzlösungen in Beziehung zu der Ionentheorie[8] bespricht A. A. Noyes die Fragen, die in bezug auf die Diss-theorie augenblicklich die brennendsten sind, und stellt unsere experimentellen Erfahrungen über Beziehungen zwischen Leitf., osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung und Diss-grad zusammen.

Unter den Gegnern der Diss-theorie ist zweifellos L. Kahlenberg einer der eifrigsten, und seine Veröffentlichungen verursachen,

1) Z. Elch. **10**. 367 bis 368.
2) Ib. **10**. 221.
3) Z. phys. Chem. **43**. 385 (1903).
4) Z. Elch. **3**. 42 (1896).
5) Chemikerz. **1904**. 186.
6) Jahrb. **9**. 50, 109; **10**. 121 usw.
7) Ber. **37**. 3600 bis 3605, 4328 bis 4341, 4609 bis 4614.
8) Kongreß St. Louis; Technolog. Quarterly **17**. 294 bis 307.

daß der Streit um das Für und Wider die Ionen in Amerika immer von neuem entfacht wird. Zunächst stellt Louis Kahlenberg in einem Vortrag: Neuere Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziationstheorie[1] noch einmal alle Gründe zusammen, die ihn zur Bekämpfung der Diss-theorie veranlassen. Gegenüber seinen schon früher veröffentlichten Arbeiten gleicher Tendenz, über die unsere Leser orientiert sind, enthält dieser neue Vortrag nichts Neues. Wie stets, so vermeidet Kahlenberg auch hier ängstlich die Erwähnung der Facta, die für die Richtigkeit, oder besser für die Nützlichkeit der Theorie sprechen, leugnet auch, fußend auf eigenen Experimenten, viele derjenigen Tatsachen, die für die Theorie sprechen, die von anderen Forschern gefunden sind, d. h. erkennt für diese Fälle nur seine eigenen Versuche als maßgebend an. Zum Schluß skizziert er den Weg, den nach seiner Meinung die Forschung von jetzt ab gehen sollte; mag er ihn gehen! Die Zeit wird lehren, ob seine Hydrattheorie oder ob die Ionentheorie das sicherere Leitseil für den Weg ins Unbekannte ist.

In einer anderen Veröffentlichung bestreitet Louis Kahlenberg[2] (Über das Verhältnis zwischen den Vorgängen der Lösung, chemischen Wirkung und Osmose) einen Wesensunterschied zwischen dem Vorgang der Lsg. und der gewöhnlichen chem. Rk. Er stellt die Merkmale zusammen, die beiden gemeinsam sind. Der einzige Unterschied sei, daß die einen dem Gesetz der multiplen Proportionen folgen, die anderen scheinbar nicht. Dementsprechend sei der Lsg-vorgang ebenso wie die Rk. eine Folge einer Affinitätsattraktion zwischen den beiden Stoffen. Adhäsion, Absorption, Adsorption usw. seien nur Vorstufen des Lsg-vorganges. Auch die Mol-gewichtsbestimmungen seien ein Beweis für die Identität. Die Osmose beruhe nicht auf Porosität der Membran, sondern darauf, daß das Wasser von der Membran angezogen wird. Wenn nun die Anziehungskraft der Lsg. gegenüber dem Wasser größer ist als die der Membran zum Wasser, so tritt das Wasser von der Membran in die Lsgg. Der osmotische Druck wird Null, wenn Anziehung von Wasser zur Membran und zur Lsg. gleich werden, also schon bei verd. Lsgg. Ref. weiß nicht recht, inwiefern diese Auffassung neue Gesichtspunkte liefern soll.

Als Beispiel gegen die Diss-theorie hat früher Kahlenberg[3] die Tatsache ins Feld geführt, daß auch trockenes HCl, in Benzol

---

1) Faraday Soc. 23. Nov. 1904.
2) Kongreß St. Louis. 3) Jahrb. 9. 47.

gelöst, wo es keine Leitf. besitzt, auf Zn unter H_2-Entw. einwirkt. Ähnliche Schlüsse hat Patten gezogen.[1] Zunächst ist es falsch, die Unmöglichkeit von Rkk. ohne Vorhandensein von Ionen als einen wesentlichen Bestandteil der Lehre von der Diss. anzusehen; ferner kann man daraus, daß man keine Leitf. findet, keinen Schluß auf das gänzliche Fehlen von Ionen ziehen, denn die Messung der Leitf. ist nach unten hin beschränkt, die Konz. der Ionen aber nicht. K. G. Falk und C. E. Waters[2] haben gefunden, daß möglichst von aller Feuchtigkeit befreites HCl in Benzol (gänzlicher Ausschluß der Feuchtigkeit ist übrigens unmöglich) unter minimaler H_2-Entw. auf Zn wirkt, und zwar merkwürdigerweise stärker auf reines Zn als auf unreines. Umwickelung mit Pt-Draht macht die Entw. träger. Wenig Feuchtigkeit wirkt hindernd, indem sich ein schützender Überzug bildet.

Kahlenberg[3] hat kürzlich folgenden Einwurf gegen die Disstheorie gemacht. Die Diss-theorie nehme an, daß die langsame Wirkung von Na-Amalgam auf Na-Salzlsgg. und von K-Amalgam auf K-Salzlsgg. daher rühre, weil durch die große aktive Masse der Alkali-Ionen in der Lsg. der Lsg-tension entgegengewirkt wird. Nun aber findet man eine ebenso langsame Wirkung von K-Amalgam auf Na-Salzlsgg. und von Na-Amalgam auf K-Salzlsgg. C. Mc. P. Smith spricht sich nun in einer Arbeit[4] über die Wirkung von Natriumamalgam auf Kaliumsalzlösungen und von Kaliumamalgam auf Natriumsalzlösungen dahin aus, daß dies nicht mit der Disstheorie in Widerspruch steht, denn es stellt sich zwischen dem Amalgam und der Lsg. ein Gleichgewicht her, d. h. das Na-Amalgam fällt Kalium unter Bildung von K-Amalgam aus, und umgekehrt, bis ein Gleichgewicht zwischen der Konz. der beiden Alkalimetalle in der Lsg. und im Amalgam erreicht ist. Er zeigt durch Analyse, daß eine solche Ausfällung wirklich in einem meßbaren Maßstabe stattfindet.

Diese Kritik, die hauptsächlich gegen eine Arbeit von Gustave Fernecke s[5] gerichtet ist, veranlaßte letzteren zu einer neuen Notiz über die Wirkung von Amalgamen auf Lösungen.[6] Fernecke s gibt der Kahlenbergschen Lsg-theorie den Vorzug vor der Diss-theorie. Beim Behandeln von Ba-Amalgam mit Lsgg. von NaCl, KCl, Na_2SO_4 oder K_2SO_4 entsteht kein Alkaliamalgam. Aus NaCl-Lsgg. entwickelt Ba-Amalgam viel langsamer H_2 als aus reinem Wasser. Behandelt man Na-Amalgam mit Lsgg. von KCl + NaCl,

1) Jahrb. **10**. 173.
2) Am. Chem. J. **31**. 398 bis 409.
3) Vgl. Fernecke s, folgendes Referat.
4) J. phys. Chem. 8. 208 bis 213.
5) Jahrb. **10**. 174.
6) J. Phys. Chem. 8. 566 bis 570.

so geht alles Na in Lsg. und K-Amalgam entsteht. Das komme daher, weil K eine größere Affinität zum Hg habe als Na, Ba aber die größte. Vf. vergißt, daß die Lsg-tension der Metalle als Amalgam eine ganz andere ist als in freiem Zustande, und daß sie vor allem sehr von der Amalgamkonz., in zweiter Linie natürlich auch von der Konz. der betr. Ionen in der Lsg. abhängt. Berücksichtigt man dieses, so lassen sich im Gegensatz zu des Vf. Ansicht seine Versuche zwanglos mit der Nernstschen Formel erklären.

Louis A. Parsons wendet sich in einem Vortrag Über die Energie der Ionen[1] gegen Angriffe, die Reed früher gegen die Diss-theorie gerichtet hat. Da Reeds Auseinandersetzungen für den Elektrochemiker, der die Diss-theorie und die Elektronentheorie kennt, keinerlei neue Gesichtspunkte brachten, und die von ihm gemutmaßten Fehler der Theorie auf Mißverständnisse zurückzuführen sind, können wir uns mit dem Hinweis begnügen.

Ebenfalls eine Kritik der Diss-theorie bringt G. Chesneau[2] in einer Veröffentlichung Über die scheinbare Verringerung der Energie einer schwachen Säure. Bekanntlich wird laut dem Massenwirkungsgesetz und der Diss-theorie die Azidität von Essigsäure abgeschwächt, d. h. die $H^{\cdot}$-Konz. verringert, wenn man ein Acetat hinzufügt. Vf. glaubt nun Rkk. ausfindig gemacht zu haben, die es geraten erscheinen lassen, diese Erklärung fallen zu lassen und eine andere Erklärung für die Wirkung von Acetat auf Essigsäure heranzuziehen. Er hat zunächst die Auflsg. von Zn in CH_3COOH bei Zusatz der Acetate von Na, Mn, Cu und Zn studiert. Er wundert sich darüber, daß das Zn-Acetat die größte Wirkung auf die Auflsg-gschw. hat, vergißt aber, daß die Energie der Auflsg. auch von der $Zn^{\cdot\cdot}$-Konz. abhängt. Weitere Versuche betreffen die Einwirkung der CH_3COOH auf die Fällung von Metallen mittels H_2S. Ref. ist mit Vf. entgegengesetzter Ansicht über den Wert dieser Rk. für die Beurteilung der Brauchbarkeit der Diss-theorie. Vf. erklärt die Wirkung durch Bildung von Alkalisulfid bei dem Einleiten von H_2S in $NaCH_3COO$. Eine erschöpfende Erklärung auf Grund der Diss-theorie findet man in jedem modernen Lehrbuch über Analyse.

Im vorigen Jahre[3] berichteten wir über eine Theorie von Jos. W. Richards, der aus den Gasgesetzen die Neutralisationswärme zu 13700 berechnete, in guter Übereinstimmung mit dem bekannten richtigen Wert 13740. Beveridge[4] zeigte dann, daß der Rech-

---

1) Trans. Am. Elch. Soc. **5**.; Elch. Ind. **2**. 182.
2) C. r. **138**. 968 bis 971. 3) Jahrb. **10**. 168. 4) Chem. N. **89**. 82.

nungsweg, den Richards eingeschlagen hat, nur dann einen übereinstimmenden Wert mit 13700 gibt, wenn man mit der Konz. rechnet, die Richards zufällig benutzt hat. Sowie man aber die Neutralisation in einer Lsg. von anderer Konz. vor sich gehen läßt, erhält man nach der Rechnungsweise von Richards vollständig andere Werte. Danach ist dieser Beweis von Richards für seine Theorie nicht zwingend, sondern es liegt eine zufällige Übereinstimmung vor. H. A. Jackson zeigt nun (Thermochemie der elektrolytischen Dissoziation), daß auch diese Zufallsrechnung von Richards einen erheblichen Fehler aufweist. Richards hat die Gleichung $p \cdot v = 2 \cdot T$ gewählt. Die Konst. $2 = R$ gilt, wenn $p = 1$ und $v = 22{,}4$ ist. Richards hat aber in seinem Beispiele ein kleineres Vol. und einen größeren Druck als den normalen, und setzt nur das Verhältnis des Druckes zu dem norm. Druck in Rechnung, nicht aber das Verhältnis des Produktes von Druck und Vol. zu dem Produkt aus norm. Druck und Vol. Wenn man richtig rechnet, so erhält man nach der Rechnung von Richards 11274 und nicht 13740, also eine merkliche Nichtübereinstimmung. Vf. rechnet auch die anderen Berechnungen von Richards durch und zeigt, daß sie nicht richtig sind. Die Tabelle der thermochem. Konstt., die Richards aufgestellt hat, unterstützt seine Theorie in keiner Weise; sie sind nichts anderes als die von Ostwald schon früher aufgestellten Ionisationswärmen. Die früheren Zahlen von Ostwald stimmen mit denjenigen von Richards, aber sind anders als die später von Ostwald nachgerechneten Werte, die er in seinem Grundriß für allgemeine Chemie gibt.

Osmotischer Druck.

O. E. Schiötz liefert[1] eine thermodynamische Ableitung über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke. Nennt man P_n und P_o die Dampfspannung der Lsg. und der reinen Fl. bei gegebener Temp. und dem Gasdruck Null, P_n' und P_o' die entsprechenden Dampfspannungen unter den Gasdrucken q_n und q_o, setzt man ferner die vom Vf. abgeleitete Forderung, daß $f(q) = \text{Konst.} = 0$ ist, und führt man schließlich die spez. Voll. v und V von Fl. und Dampf ein, so erhält man für die reine Fl.

$$P_o' - P_o = \frac{v_o}{V_o} q$$

und für die Lsg.

$$P_n' - P_n = \frac{v_n}{V_n} q.$$

1) Boltzmann-Festschr. 618 bis 625.

Die Einzelheiten der Ableitung lassen sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben.

Anknüpfend an einen Entwurf in den Vorlesungen von Helmholtz stellt F. Richarz eine Grundgleichung für die Theorie der verdünnten Lösungen ohne Benutzung des osmotischen Druckes auf.[1] Die bei der isothermen Destillation geleistete äußere Arbeit bei reversibler Zufuhr einer Wassermenge dw zu einer Lsg. ist

$$dw \Sigma p \, dv.$$

p ist die Spannung des gesättigten Dampfes während des Prozesses, also bei einigen Teilen des Prozesses über dem reinen Wasser, bei anderen über der Salzlsg. Betrachtet man nun eine sehr verdünnte Lsg., und sei s die Dichtigkeit des Salzes, allein genommen, an einer, $s + \delta s$ an einer anderen Lsg., so ergibt die reversible Überführung der Salzmenge 1 von hier nach dort die Arbeit

$$R_w \frac{\vartheta k}{s} \delta s.$$

R_w ist die auf die Masseneinheit bezogene Gaskonst. des Wasserdampfes, ϑ die abs. Temp. und k eine von allen Variablen unabhängige Konst. des Salzes. Mit Hilfe eines Kreisprozesses, in dem er eine halbdurchlässige Wand benutzt, findet Vf. ohne Benutzung des osm. Druckes für ein gelöstes Gas, das dem Henrischen Absorptionsgesetz gehorcht, daß

$$R_w k = R = \text{Gaskonst.}$$

ist. Beide Gleichungen genügen zu einer vollständigen Begründung einer Theorie der verd. Lsgg. Verf. sucht zu zeigen, daß man auch die halbdurchlässige Membran für die Ableitung entbehren kann.

Eine merkwürdige Beobachtung beschreibt William H. Davis, aus der er einen Einfluß des Wechselstroms auf die Diss. herleitet (Osmotischer Druck und Wechselstrom).[2] Er brachte eine poröse Zelle mit Ferrocyankupfermembran in Wasser und füllte sie mit einer 10proz. Na-Acetatlsg. Innerhalb und außerhalb waren Elektroden. Nach einiger Zeit stellte sich das osmotische Gleichgewicht her, so daß die Fl. innen 1 cm höher stand als außen. Wenn 2 Amp. Wechselstrom hindurchgingen, so wuchs der Fl-stand innen schnell auf 5 cm, nach Aufhören des Stromes stellte sich aber bald das alte Gleichgewicht ein. Der Versuch konnte unzählige Male wiederholt werden, und die Vertauschung der Pole war ein-

1) Boltzmann-Festschr. 706 bis 714; Sitzungsber. der Ges. z. Beförderung d. ges. Naturwiss., Marburg 1902.

2) Trans. Am. Elch. Soc. **5.**; Elch. Ind. **2.** 187.

flußlos, so daß die Erscheinung nicht etwa durch Unsymmetrie des Wechselstromes und Elektrosmose erklärt werden konnte.

Eine kurze polemische Auseinandersetzung zwischen Guillemin und Ponsot hat nichts wesentlich Neues gezeitigt. A. Guillemin[1] (über Osmose) hält die Ableitung von Nernst für mißverständlich, in der er berechnet, wann zwei Lsgg. versch. Konz. sich im Gleichgewicht befinden, die durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind und von denen die konzentriertere ein höheres Niveau hat. Er setzt an Stelle dieser Erklärung folgendes: Das osmotische Gleichgewicht ist vorhanden, wenn das Bestreben der beiden Fll., Dampf auszusenden, auf jeder Seite der halbdurchlässigen Wand dasselbe ist. Ref. ist sich nicht klar über den Vorteil dieser übrigens nicht neuen Definition; ob man die Dampfspannungsänderung als das primäre auffaßt, oder den osmotischen Druck, ist Geschmackssache. Der osmotische Druck hat den Vorteil der theoretischen Anschaulichkeit, die Dampfspannung den der direkten experimentellen Meßbarkeit.

Hierdurch veranlaßt, beschreibt A. Ponsot[3] (über Osmose) eine von ihm vor langem veröffentlichte Rechnung, die in der Literatur nicht genügend berücksichtigt sei. Eine fast wörtliche Übersetzung der Arbeit findet sich in der Z. Elch.[3] Vf. nimmt an, daß das Lsg-mittel durch die halbdurchlässige Wand in Form von Gas durchtritt und betrachtet den Einfluß des Außendrucks auf den osmotischen Druck.

Gegen diese Auseinandersetzungen wendet sich A. Guillemin[4] (über Osmose). Er hält die Auffassung von Ponsot für unrichtig, nach welcher der Durchtritt des Lsg-mittels durch eine halbdurchlässige Wand in Form von gasförmigen Moll. geschieht. Vf. nimmt vielmehr an, daß das hindurchtretende Wasser mit der Wand eine feste Verb. bildet, und zwar ein dissoziierbares Hydrat. Das Hydrat bildet sich auf der einen Seite und wird auf der anderen zerstört, ganz ähnlich wie ja auch die Gase beim Hindurchtreten durch eine halbdurchlässige Wand eine feste Verb. bilden, z. B. H_2 und Pd das Palladiumhydrid.

Anwendung der physikalischen Chemie auf Physiologie und Medizin.

Untersuchung physiologischer Flüssigkeiten. — „Einige Ergebnisse der Kryoskopie in der Medizin“ lautet ein zu-

1) C. r. **138**. 38 bis 40.
2) Ib. **138**. 356 bis 358.
3) **10**. 230.
4) C. r. **138**. 802 bis 803.

sammenfassender Vortrag von Hans Schröder.[1] Das normale Blut des Menschen friert bei — 0,56°. Niedere Tiere stehen in bezug auf den osmotischen Druck ihres Blutes mit ihrer Umgebung in Übereinstimmung, bei den wirbellosen Seetieren z. B. ist der Gefrierpunkt gleich demjenigen des Seewassers, — 2,29° im Mittel. Bei Knochenfischen ist der Druck des Blutes schon geringer, und je höher entw. die Tiere sind, desto unabhängiger sind sie darin von der Umgebung. Die gesunde menschliche Niere macht jede künstliche Änderung des Druckes sofort wieder rückgängig, erhebliche Wasserzufuhr, Schwitzen, selbst Injektion von 2000 ccm einer hypotonischen NaCl-Lsg. ist 3 bis 5 Minuten nachher wieder unmerklich. Vf. beschreibt die Funktion der Niere genauer, und bespricht den Salzgehalt des Harnes. Ebenso wie man die Nahrung eines Zuckerkranken nach dem Zuckergehalt seines Harns einrichtet, kann man die Lebensweise eines Herzkranken nach dem Gefrierpunkt seines Harns regeln. Auch die physik. Seite des Stoffwechsels wird durch die Kryoskopie beleuchtet und sie gestattet, anstatt der vitalistischen Auffassung physik. Erklärungen zu setzen, so z. B. kann die Bewegung und der automatische Ersatz der Zellen an Eiweiß durch die Druckerhöhung infolge der Zers. desselben erklärt werden. Gibt man einem Gesunden $^1/_2$ l 10proz. NaCl-Lsg., so hat der NaCl-Gehalt des Harns nach 3 Std. sein Maximum und ist nach 4 bis 5 Std. normal; bei Kranken dauert das sehr viel länger. Gleichzeitige Gefrierpunktsmessungen des Blutes und des Harns geben ein vorzügliches diagnostisches Mittel für Störungen der Nieren und des Herzens. Besonders bei einseitigen Nierenkrankheiten hat die Kryoskopie große Triumphe zu verzeichnen, da man mit ihrer Hilfe erkennen kann, welche Niere erkrankt ist und ob noch Hilfe möglich ist. — Die übrigen Fll. des Körpers zeigen unter normalen Bedingungen keine große Verschiedenheit des osmotischen Drucks. Eine verhältnismäßig große Änderung des Gefrierpunktes des Blutes findet man während der Schwangerschaft; Vf. erläutert die Gründe dafür. — Weiter medizinisch wichtig ist die Möglichkeit, Verfälschung der Kuhmilch, die einen Gefrierpunkt von — 0,54 bis — 0,57 haben soll, sofort zu erkennen. Bei Ertrunkenen hat die linke Herzseite einen geringeren osmotischen Druck als die rechte, woran man sofort erkennt, ob der Mensch ertrunken oder getötet und ins Wasser geworfen ist. Allerdings kann eingetretene Fäulnis den Nachweis erschweren. Vf. hält die physikchem. Methoden in der Medizin für außerordentlich wertvoll. Zum

1) Z. Elch. **10**. 649 bis 656.

Schluß gibt er eine vollständige, beachtenswerte Literaturzusammenstellung.

Einen sachgemäßen zusammenfassenden Vortrag über die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen hielt Dreser.[1] Die Niere hat die Funktion, das durch sie hindurchfließende Blut immer auf derselben osmotischen Konz. zu erhalten, so daß der Gefrierpunkt desselben bei —0,56° liegt, und tut das, falls sie gesund ist, auch bei starken künstlichen Konz-änderungen sehr prompt. Daher wechselt die Konz. des Harns je nach Umständen oft sehr, sein Gefrierpunkt wechselt zwischen —0,16° und —4° (doch kommen so große Konzz. nur selten vor, z. B. nach einer starken Diarrhoe). Da die durch die Nieren fließenden Blut- und Harnmengen sich wie etwa 100 : 1 verhalten, so ist solche Konz-schwankung des Harns nur mit einer sehr unbedeutenden Konz-schwankung im Blut verbunden. Bei Abgabe von 200 ccm Harn mit dem Gefrierpunkt —2,3° beträgt die von der Niere geleistete osmotische Arbeit etwa 37 Kilogrammeter. Dreser schildert weiter, wie die physik-chem. Methoden allein imstande sind, die Funktion der Niere einwandsfrei zu verfolgen, und bei den so gefährlichen Erkrankungen der Nieren einen sicheren Anhalt über die Natur und die Dosen der anzuwendenden Gegenmittel zu vermitteln; er zählt einige Beispiele aus der ärztlichen Praxis auf, und bespricht die bei Wassersucht und Brightscher Nierenkrankheit beobachteten Harnkonzz., sowie den Einfluß der medizinischen Behandlung auf dieselbe.

Wir berichteten im Vorjahre[2] über eine Arbeit von Höber über die Bestimmung der Azidität des Blutes, haben aber eine exaktere Methode zur Bestimmung der Reaktion des Blutes von P. Fränkel[3] übersehen. Höber hatte die Messung durch Bestimmung des Potentials von H_2- resp. O_2-Elektroden vorgenommen. Durch das Einleiten der Gase wird aber CO_2 ausgetrieben und das Blut wird dadurch alkalischer, als es in natürlichem Zustande ist. Fränkel benutzte auf Anraten von Coehn Palladiumelektroden, die mit H_2 beladen waren und bei denen ein Gasstrom entbehrlich ist. Über die Elektroden selber berichten wir im Kapitel EMK. Das physiologische Ergebnis der Messungen ist, daß im defibrinierten Rinder-, Schweine- und Pferdeblut sowie im frischen Menschenserum die $H^{\cdot}$-Konz. sehr nahe ist derjenigen des reinen Wassers.

1) Z. Elch. **10**. 656 bis 659. 2) Jahrb. **10**. 180.
3) Arch. f. die ges. Physiol. **96**. 601 bis 623.

Die geringste Fäulniserscheinung, die mit Alkalität Hand in Hand geht, verrät sich sofort an den Messungen. Kontrolliert wurden die Messungen durch Indikatoren.

Auf demselben Wege fand Paul Fränkel[1], daß die H˙-Konz. des Magensaftes von Hunden und Kindern sehr in der Nähe von 0,1 normal liegt. Durch Leitf-messungen kann man keine genaue Bestimmung der H˙-Konz. erhalten.

Fr. H. Mc Crudden untersuchte das Verhalten von Harnsäure in Urin und den Einfluß von Alkalien auf die Löslichkeit von Harnsäure im Urin.[2] Die Tatsache, daß beim Abkühlen des Harns Harnsäure abgeschieden wird, ist viel besprochen worden. Man gelangt aber erst mit Hilfe der elektrolytischen Gleichgewichtslehre zu einer Erklärung. Das Lsl-produkt der Harnsäure berechnet Vf. zu: $C_{U'} \cdot C_{H^{\cdot}} = 206 \cdot 10^{-12}$. Die H˙-Konz. in einem gesunden Harn dürfte zwischen $4 \cdot 10^{-8}$ und $15 \cdot 10^{-8}$, in einem pathologischen Harn zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $35 \cdot 10^{-8}$ schwanken. Durch die Ggw. von NaH_2PO_4 wird die H˙-Konz. vergrößert und somit scheidet sich Harnsäure ab. Größere Mengen von Na_2HPO_4 verursachen dagegen Verminderung der H˙-Konz. und Erhöhung der Lsl. Vf. beabsichtigt die hier vorliegenden Verhältnisse, die sich mit Hilfe der Diss-konstt. der in Betracht kommenden Stoffe gut beschreiben lassen, auch quantitativ zu messen.

J. H. Long bespricht die elektrische Leitfähigkeit von Urin und ihre Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung.[3] Da im Urin der größte Teil der Leitf. durch NaCl bedingt ist, und dieses je nach der Nahrung sehr wechselt, so muß man, wenn man durch Leitf-messungen über die Zus. des Harns Auskunft gewinnen will, diejenige des gelösten NaCl abziehen, nachdem man das NaCl chem. bestimmt hat. Nun wird aber die Leitf. des NaCl durch die anderen gelösten Stoffe beeinflußt, man kommt also nicht zu richtigen Resultaten, wenn man die Tabellen von Kohlrausch benutzt. Vf. untersuchte deshalb systematisch die Leitff. der im Harn vorkommenden Stoffe allein und untereinander gemischt, und gibt Tabellen der Leitf. von NaCl, $NaCl + (NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $NaCl + Na_2HPO_4\,12\,H_2O$, $Na_2HPO_4\,12\,H_2O$, $NaCl + (NH_4)_2SO_4 + Na_2HPO_4 + H_4N_2CO$. Dann wird eine Formel angegeben, nach der die Leitf. der Gemische aus denen der Komponenten berechnet werden kann. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und

1) Z. exper. Path. u. Therap. **1**. 431 bis 438.
2) Am. Chem. Soc. J. **26**. 280 bis 289.
3) J. Am. Chem. Soc. **26**. 93 bis 104.

beobachteten Werten ist bei nicht zu großen Konzz. eine recht gute, bei größeren Konzz., wie sie im Urin nicht mehr vorkommen, versagt die Berechnung.

Elektrizität und Physiologie. — In Fortsetzung früherer Versuche[1] teilen W. Nernst und J. O. W. Barrat neue Messungen über die elektrische Nervenreizung durch Wechselströme mit.[2] Die verbreitete Anschauung, daß Wechselströme hoher Frequenz deshalb nicht wirksam sind, weil sie an der Oberfläche des Körpers verlaufen, ist aus versch. Gründen falsch. Man fühlt den Strom nur, wenn erhebliche Konz-änderungen in der Zelle verursacht werden. Diese treten nur an den Membranen auf und lassen sich berechnen. Man erhält eine Gleichung für den physiologischen Effekt des Stromes:

$$A \leqq \frac{a v}{\sqrt{k}\sqrt{m}}.$$

Darin ist a die Amplitude des Stromes, k der Diffusionskoeffizient, $\frac{m}{2\pi}$ die Anzahl Wechsel pro Sekunde und $(va \sin mt)\,dt$ die Menge Salz, die der Strom in der Zeit dt an die Membran bringt. Danach muß die Stromintensität, die bei einem Wechselstrom gerade noch einen Reiz ausübt, mit der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl direkt proportional ansteigen nach der Formel:

$$i = C\sqrt{n} \text{ Mikroamp.}$$

C ist eine dem betr. Präparat eigentümliche Konst., n die Wechselzahl. Vff. benutzten stets denselben Wechselstromgenerator, der bei einer Umdrehung 60 Polwechsel gab. An die Pole der Maschine war ein Hitzdrahtvoltmeter angeschlossen und von dessen Enden ging der Strom durch einen einstellbaren Fl-Wid. und zu den Enden zweier paralleler Pt-Drähte, über die der mit physiologischer Kochsalzlsg. befeuchtete Nerv des Nervmuskelpräparates eines Frosches gelegt war. Das eine Ende des Muskels lag fest, das andere bewegte mittels eines Hebels einen kleinen Spiegel, wenn Zuckungen eintraten. Mehrere Störungen wurden so weit eliminiert, daß die Meßgenauigkeit etwa 2 % betragen dürfte. Die in der folgenden Tabelle unter ber. stehenden Stromstärken i sind nach der Formel

$$i = C\sqrt{n}$$

berechnet (V Spannung des Wechselstroms).

---

1) Jahrb. **6.** 27.

2) Z. Elch. **10.** 664 bis 668.

V	n	i beob.	i ber.	Diff.-Proz.
0,66	105	0,81	0,78	— 4,2
0,66	136	0,88	0,92	+ 4,6
1,68	485	2,16	2,21	+ 2,3
1,68	960	2,41	2,47	+ 2,9
2,24	2230	3,85	3,73	— 3,1

Die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten steigen in den drei von Vff. gegebenen Tabellen auf höchstens 12 %, was wegen der zeitlichen Änderung der Präparate als klein bezeichnet werden kann. Ein bestimmter Gang in den Abweichungen ist nicht zu erkennen. Die gesamten Versuche zeigen, daß das Quadratwurzelgesetz für Schwingungszahlen von $n = 100$ bis $n = 2000$ mit einer Strenge gilt, wie sie wohl bei wenigen physiologischen Gesetzen bisher nachgewiesen werden konnte.

Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektroden zustande kommen, arbeitete G. Galeotti.[1] Nach Dubois Reymond (Untersuchung über tierische Elektrizität)[2] tritt bei Berührung einer Froschhaut mit Elektroden ein von der äußeren zu der inneren Oberfläche der Haut gerichteter Strom auf. Röber bestätigte dieses[3] und Engelmann[4] fand, daß ein mit H_2O in Berührung befindliches Stück Haut eine EMK von etwa 1,25 Volt hat, bei Berührung mit einer 0,4 % NaCl-Lsg. 0,083 Volt. Dasselbe fand Rosenthal.[5] Hermann[6] sowie Bach und Oehler[7] untersuchten den Einfluß, den die Reizung der Hautnerven, die Temp. sowie Ruhe oder Tätigkeit der Hautdrüsen haben. Bayliss und Bradford[8] sowie Reid und Tollputt[9] führten die Ströme auf Diffusionserscheinungen zurück. Letztere fanden, daß ein mit H_2O in Kontakt befindliches Stück Haut das Galvanometer stark nach einer Seite ablenkte, dagegen in Kontakt mit physiol. Fl. etwas, und mit gesättigten NaCl-Lsgg. stärker nach der anderen Seite. Waller[10] fand, daß die Froschhaut auf jede Reizung (mechan., chem. oder elektr.) mit einem Strom antwortet, der von innen nach außen

1) Z. physik. Chem. **49**. 542 bis 562.
2) Verlag von Reimer, Berlin 1848.
3) Arch. f. Anat. u. Physiol. **1869**. 639.
4) Pflüg. Arch. **6**. 97 (1872).
5) Arch. f. Anat. u. Physiol. **1865**. 303.
6) Pflüg. Arch. **17**. 291 (1872).
7) Ib. **22**. 30 (1880).
8) J. Physiol. **7**. 217 (1886).
9) Ib. **16**. 207 (1894).
10) Proc. Physiol. Soc. **1904**. u. Proc. Lond. R. Soc. **68**. 480 (1901).

geht, während der Ruhestrom umgekehrt gerichtet ist. In Ergänzung und Fortsetzung einer früheren Arbeit[1] spannte nun Galeotti ein dem lebendigen Tier abgezogenes Stück Froschhaut über die Öffnung eines abgesprengten Probierrohres, brachte an beide Seiten die zu untersuchende Lsg., von der aus zwei Heber zu Hg-Elektroden zweiter Art führten, die in bezug auf das Anion der zu untersuchenden Salze reversibel waren. Die Ketten hatten also die Zus.:

$$Hg \mid HgCl + KCl \mid \text{lebendige Haut} \mid KCl + HgCl \mid Hg.$$

Zunächst ergaben Parallelversuche, daß die EMK stets gleich Null ist, wenn die Haut vorher durch Alkohol abgetötet war. Bei Berührung mit unschädlichen Salzen behält die lebende Haut ihre EMK ziemlich lange konst., sinkt dagegen, wenn toxisch wirkende Salze zugegen sind, schnell auf Null. Folgende Tabelle enthält die Mittelwerte der gefundenen EMKK:

Salz	EMK	Salz	EMK	Salz	EMK
KCl	0	KJ	0	Na_2SO_4	+25,6
$NaCl$	+28,7	NaJ	+47,0	$MgSO_4$	+ 6,5
$LiCl$	+45,3	KNO_3	— 2,9	$K_2C_6O_4$	+ 3,5
$CaCl_2$	+11,6	$NaNO_3$	+30,0	$Na_2C_2O_4$	+ 4,3
KBr	0	$Ca(NO_3)_2$	— 6,5		
$NaBr$	+32,0	K_2SO_4	+17,1		

Interessant ist, daß die K-Salze toxisch wirken. Sämtliche Tatsachen lassen sich leicht durch die Annahme erklären, daß die Haut für Cl' und $K^{\cdot}$ in beiden Richtungen, für $Na^{\cdot}$ nur von außen nach innen durchlässig ist, wobei das Wort Durchlässigkeit nur die Ionengschw. in der Haut mit derjenigen in Wasser vergleicht. Die Plancksche Formel der Fl-ketten ergibt mit Hilfe dieser Annahme die Resultate der Tabelle ohne weiteres. Vf. wies die Diffusionsfähigkeit dadurch nach, daß er in ein durch die Haut eines Schenkels gebildetes Säckchen die Lsg. brachte und es in Wasser hängte. KCl diffundierte in beiden Richtungen, NaCl aber nur, wenn es mit der äußeren Oberfläche der Haut in Berührung war. Die Haut ist also für KCl in beiden Richtungen, für NaCl nur von außen nach innen durchlässig, und da andere Halogensalze sich ähnlich verhalten, besteht diese auswählende Durchlässigkeit nur für $Na^{\cdot}$-Ion. Übrigens ist dies physiologisch notwendig, sonst würden die Frösche, deren Blut reich an NaCl ist, dieses im reinen Wasser verlieren und sterben. Auch für das Lithiumion ist die Haut nur einseitig durchlässig. Eine zweite Reihe von Versuchen wurde gemacht, indem sich auf

[1] Z. physik. Chem. **40**. 481 (1902).

beiden Seiten versch. Salze befanden. Hier ist auch ohne Haut eine EMK vorhanden und das Resultat mit Haut ist die Resultante beider Kräfte. Auch die hier gewonnenen Resultate lassen sich mit Hilfe der Planckschen Formel qualitativ beschreiben.

Rudolf Höber[1] machte Versuche über den Einfluß der Salze auf den Ruhestrom des Froschmuskels. Die Plasmahaut der Muskeln hat für die Ionen eine auswählende Durchlässigkeit, so daß die Ionen, die in der Zellfl. gelöst sind, ruhestromerzeugenden Effekt haben. Bei den Kationen geht der Effekt in der Reihenfolge Li, Na, Mg, Cs, NH_4, Rb, K, bei den Anionen CNS, NO_3, S, Br, O, CH_3COO, HPO_4, SO_4, Tartrat. Ob ein Salz einen Ruhestrom erzeugt oder nicht und in welcher Richtung kommt auf die Stellung der beiden Ionen in obigen Reihen an. Bei physikchem. Neutralsalzwirkungen ist die Reihenfolge der Ionen ungefähr dieselbe, aber bei den Kationen umgekehrt wie bei den Muskelversuchen. Die Erdalkalichloride erzeugen keine Ruheströme, sondern verhindern im Gegenteil den durch Kalium erzeugten. Alle diese Salze, welche einen regelmäßigen Ruhestrom erzeugen können, verringern die Erregbarkeit des Muskels, die andern nicht.

Einen zusammenfassenden Vortrag über die physikalische Chemie im Dienst der Landwirtschaft hielt F. K. Cameron in St. Louis.[2]

Physiologische Wirkung von Lösungen. — Jacques Loeb[3] hat den Einfluß der OH'- und H˙-Ionen auf die Regeneration und das Wachstum der Tubularien studiert. Die Regeneration der abgeschnittenen Polypen von Tubularia Crocea und das darauf folgende Längenwachstum des Stammes ist von der Konz. des Seewassers ziemlich unabhängig und hört erst auf, wenn man 100 Teile Seewasser mit 150 Teilen destillierten Wassers verd. Geringer Zusatz von Zucker übt eine Giftwirkung aus. Eine künstliche $^3/_8$ molare Lsg. von Seesalz (Verhältnis der Bestandteile 100 NaCl, 2,2 KCl 1 $CaCl_2$, 7,8 $MgCl_2$ und 3,8 $MgSO_4$) genügt zur Regeneration der abgeschnittenen Polypen, aber nicht zu einem Wachstum, wie es in Seewasser stattfindet. Fügt man jedoch wenig NaOH, $NaHCO_3$ oder Na_2HPO_4 hinzu, so ist Gschw. der Regeneration und des darauf folgenden Längenwachstums ebenso wie im Seewasser. Die Anwesenheit freier OH'-Ionen ist nicht nötig, sondern die Alkalien

1) Chem. Centr. **1905**. I, 943; Pflüg. Arch. **106**. 599 bis 635.
2) J. Physic. Chem. **8**. 637 bis 647.
3) Pflüg. Arch. **101**. 340 bis 348.

haben nur die Funktion, die von den Tubularienstämmen abgeschiedene Säure zu neutralisieren. Ein geringer HCl-Zusatz macht Regeneration und Wachstum unmöglich. Daher kommt es auch, daß Tiere in solchen Aquarien besser leben, wo grüne Pflanzen vorhanden sind, weil die Algen im Tageslicht dem Wasser alkalische Rk. erteilen, und so für Neutralität sorgen.

In einer andern Arbeit bespricht Jacques Loeb die Natur der Lösungen, in welchen sich die Seeigeleier entwickeln können.[1] Die Entw. vollzieht sich nur in Lsgg., die NaCl, $CaCl_2$ und KCl enthalten. Auch sind $MgCl_2$ und $MgSO_4$ erforderlich, wenn auch nicht im ebenso hohen Maße. Ferner müssen Substanzen da sein, die die Lsg. neutral erhalten, am besten $NaHCO_3$.

In einer weiteren Arbeit[2] über Befruchtung, künstliche Parthenogenese und Cytolyse der Seeigeleier findet Jacques Loeb, daß auch solche Eier, die wenig Neigung zur Entw. ohne Befruchtung zeigen, durch Erhöhung der Konz. des Seewassers um 30 bis 50 % zur Entw. gezwungen werden können. Wahrscheinlich ist Wasserabgabe von seiten des Eies der wesentliche Umstand bei der künstlichen Parthenogenese. Bei der natürlichen Befruchtung bilden die Spermatozoen eine Befruchtungsmembran und dasselbe findet durch starke Steigerung des osmotischen Druckes statt. Bringt man das unbefruchtete Ei in eine $1\frac{1}{2}$ n. NaCl-Lsg. oder eine 2 bis $2\frac{1}{2}$ n. Rohrzuckerlsg., so erfolgt zunächst Schrumpfung, dann Schwellung und Membranbildung.

Emil Abderhalden[3] gibt in einer Arbeit Neuere Versuche über künstliche Parthenogenesis und Bastardierung eine Übersicht über die hierher gehörigen Versuche. So hat Pierri[4] aus dem Sperma zweier Seeigelarten ein lsl. Ferment erhalten, das er Ovulase nennt, und welches an sich die Eier zur Furchung bringen soll. Besonders eingehend bespricht er die im vorigen Ref. referierte Arbeit von Loeb; danach sei zu hoffen, daß man den äußerlichen Prozeß der Eierentw. physik-chem. wird ermitteln können.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der merkwürdigen Schutzwirkung gewisser anorg. Stoffe gegen die Giftwirkung anderer. Bruch[5] hatte die Ansicht bestritten, daß CaO gegen Mg-, Sr- und Ba-Salze antitoxisch wirke. Oskar Loew bestreitet dieses[6]. Paul

1) Pflüg. Arch. **103**. 503 bis 509.
2) Ib. **103**. 257 bis 265.
3) Arch. f. Rassen- u. Ges.-Biolog. **1**. 656.
4) Arch. de Zool. **7**. 29.
5) Landw. Jahrb. **30**. III, 127.
6) Ib. **32**. 509 bis 515.

Bruch verweist in einer Entgegnung[1] auf Versuche von W. Benecke[2], der eine Giftwirkung von Mg-Salzen bei Abwesenheit von CaO weder bei Algen noch bei Phanarogamen gefunden hat.

J. O. Wakelin-Barrat[3] ermittelte die tödliche Konzentration von Säuren und Basen gegen Paramoecium aurelia (Pantoffeltierchen). Die Konz. der Lsgg. wurde durch Leitf. bestimmt. In 0,0001 n. Lsgg. sind die starken Mineralsäuren gleich tödlich, tödlicher wirken Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure. Die schwachen Säuren vergiften erst bei höherer Konz., Blausäure z. B. in 0,3 n. Lsg. Merkwürdig ist, daß die schwachen Säuren bei niedrigerer Ionenkonz. tödlicher wirken als die starken. Ähnlich ist es mit den Basen, eine $4{,}3 \cdot 6^{-10}$ n. Anilinlsg. wirkt ebenso wie eine $1960 \cdot 10^{-6}$ n. LiOH-Lsg. Die Hydroxyde der Erdalkalien wirken in äqu. Konz. stärker als die Alkalihydroxyde. Offenbar ist also die Einwirkung der Salze nicht von der Hydrolyse abhängig. Die Wirkung der Metalle geht ihrer Stellung im periodischen System parallel.

Einige Versuche beschäftigen sich mit der Beziehung zwischen der elektrolytischen Lösungstension der Metalle und ihrer Giftwirkung. Albert P. Mathews benutzt in einer Arbeit: Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente[4] als Versuchsobjekt die Eier eines Fisches aus der Gattung Fundulus(?). Diese sind sehr permeabel für alle Ionen und empfindlich gegen Änderungen des osmotischen Druckes. Die Giftwirkung von Kationen und Anionen ist umgekehrt proportional ihrer Lsg-tension. Ionen wie Hg sind sehr giftig, solche wie K wenig; OH′, CN′, $(COO)''_2$ und J′ mit niederer Lsg-tension sind giftiger als Cl′ mit großer. Demnach verhält sich die Giftwirkung der Salze umgekehrt wie die Summe der Lsg-tensionen beider Ionen, wenn man das entgegengesetzte Vorzeichen beider nicht berücksichtigt. Diese Summe nennt Vf. Zersetzungstension des Salzes. Ausnahmen sind F′, O″ und Cd˙˙. Daraus erklärt sich auch der große Unterschied zwischen Ferri- und Ferrosalzen. Die Giftwirkung der Metalle ist proportional ihrem Äqu-gewicht und gemäß der Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer umgekehrt proportional ihren Atomvoll., also eine periodische Funktion des Atomgewichts. Elemente mit großem Atomvol. und kleinem Atomgewicht sind weniger giftig als solche mit kleinem Atomvol. und hohem Atomgewicht.

1) Landw. Jahrb. **32**. 517 bis 520. 2) Bot. Ztg. **1903**. 88.
3) Proc. Lond. R. Soc. **74**. 100 bis 104.
4) Am. J. phys. **10**. 290 bis 323.

Dasselbe Thema behandelt Hugh Mc. Guigan[1] in einer Arbeit über die Beziehung zwischen der Zersetzungstension von Salzen und ihren antifermentativen Eigenschaften, indem er die geringsten Mengen bestimmt, die die Wirkung von Malzdiastase auf Stärke verhindern. Bei Salzen derselben Säure wächst die verzögernde Kraft umgekehrt mit der Haftintensität des Kations, so daß Hg, Ag und Cu die Fermentwirkung besonders stark verzögern. Bei Salzen desselben Metalls wächst die antifermentative Wirkung umgekehrt mit der Lsg-tension des Anions. Die verzögernde Kraft der Salze ist also umgekehrt proportional der „Zersetzungstension" der Salze (s. vor. Ref.).

Ralph S. Lillie[2] betrachtet den Einfluß der Haftintensität der Ionen auf die Cilienbewegung. $^1/_2$ molare Lsgg. der versch. Na-Salze vernichten die Cilienbewegung der Blatthornkäferlarven, K- und NH_4-Salze dagegen wirken sehr schwach. Gegenüber dem Na wirken andere Kationen, besonders die mehrwertigen, antitoxisch, d. h. sie unterstützen die Bewegung der Cilien, wenn sie den toxischen Na-Salzen zugefügt werden. Einwertige Kationen bedürfen dazu einer sehr viel größeren Konz. als zweiwertige. Dreiwertige Ionen wirken noch besser und am besten das vierwertige Th. Eine Ausnahme bildet H, welches sehr antitoxisch wirkt. Die antitoxische Wirkung der Metalle ist proportional ihrer Haftintensität. Bei Na-Salzen wächst die Giftigkeit mit der Basizität der Säuren.

Ähnliche Erscheinungen hat E. Overton[3] in einer Arbeit Studien über die Wirkung der Alkali- und Erdalkalisalze auf Skelettmuskeln und Nerven beobachtet. KCl wirkt auf Muskeln in doppelter Weise. Das Kaliumion hat eine lähmende Wirkung, wie die gleiche Wirksamkeit aller Kalisalze beweist; außerdem hat KCl eine dauernd schädliche Wirkung, die nur wenigen Kalisalzen zukommt. Lösungen von KCl, die mit dem Blut isomotisch sind, bringen dünne Muskeln schnell unter Gewichtszunahme zum Absterben, indem das Salz in die Muskelfasern eindringt. Zufügung von NaCl bewirkt, daß die Muskeln undurchlässig für KCl bleiben, solange sie nicht dauernd geschädigt oder abgestorben sind. Es gibt eine Grenzkonzentration von KCl, unterhalb derer keine vollständige, sondern nur eine reversible Lähmung stattfindet. Je höher der NaCl-Gehalt, desto größer ist auch die Grenzkonz. RbCl wirkt langsamer als KCl, noch langsamer CsCl und NH_4Cl.

1) Am. J. phys. **10**. 444 bis 451.
2) Ib. **10**. 419 bis 443. 3) Pflüg. Arch. **105**. 176 bis 290.

Auch $CaCl_2$ wirkt unter Gewichtsabnahme und Verkürzung tötend auf den Muskel, und auch hier verhindert NaCl die Tötung. Geringe Zusätze von Ca-Salzen erteilen dagegen den Muskeln größere Wid-kraft gegen Schädigung, ähnlich $SrCl_2$, nicht $BaCl_2$ und $MgCl_2$. Auch bei der Lähmung von Nervenmuskeln durch Alkalisalze wirken die Erdalkalisalze in gleicher Weise. Sehr viele Einzelbeobachtungen zählt der Vf. auf, wegen derer wir auf das Original verweisen müssen.

F. K. Cameron und J. F. Breazeale[1] haben den Gifteffekt verschiedener Lösungen von Säuren und Salzen auf Setzlinge (zum Keimen gebrachte Körner) von Mais, Weizen und Klee untersucht. Die früheren Untersuchungen seien nicht vergleichbar, weil das Eintreten der Vergiftung nicht an denselben Merkmalen erkannt sei. Am sichersten erkennt man die Vergiftung, wenn man das Schlappwerden der Wurzelfäserchen beobachtet. Klee scheint empfindlich zu sein gegen $H^{\cdot}$, denn bei sämtlichen Säuren tritt die Vergiftung bei derselben Konz. ein, und zwar bei einer Konz., wo die Säuren noch vollständig diss. sind. Bei Weizen ist das nicht ganz der Fall, da verhalten sich die Säuren versch., und zwar ist merkwürdig, daß Essigsäure, Apfelsäure und Bernsteinsäure sehr viel giftiger sind als Oxalsäure und die Mineralsäuren. Bei Mais sind die Ergebnisse noch viel unregelmäßiger, z. B. ist KNO_3 giftiger als KCl, dagegen HCl giftiger als HNO_3; es scheint also, als wenn hier noch andere unerkannte Einflüsse eine Rolle spielen. Vff. versuchten gemischte Lsgg., um den Einfluß von Calciumsalz festzustellen. Die Versuche lassen sich nicht in einfacher Weise mit der Disstheorie interpretieren. Vff. bemerken mit Recht, daß man daraus keine Einwände gegen die Richtigkeit der Diss-theorie ableiten kann, weil physiologische Eigentümlichkeiten und Idiosynkrasien der Organismen eine ganz erhebliche Rolle dabei spielen dürften.

J. B. Dandeno[2] (Beziehung der Massenwirkung und der physikalischen Affinität zur Toxizität) ließ Lsgg. von H_2SO_4, HCl, H_2CO_3, $CuSO_4$, KOH, NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ versch. Konz. auf Keimlinge wirken, und beobachtete das Wachstum des Wurzelkeimes, nachdem er aus der Giftlsg. in reines Wasser gebracht war. Merkwürdigerweise hat nicht nur die Konz. der Lsg., sondern auch die absolute Menge des Salzes Einfluß. Auch in verd. Lsgg. in großer Menge kann der Keimling unter Umständen weiter wachsen, und da ist die Ursache, wie Vf. meint, die geringe Diffusionsgschw.

1) J. Physic. Chem. 8. 1 bis 13.
2) Am. J. Science. (4) 17. 437 bis 458.

Zusatz von reinem Sand verringert die Giftigkeit sehr, was Vf. „physikalische Affinität“ benennt. Die geringe Giftigkeit von CO_2-Lsgg. gegenüber anderen Säuren glaubt Vf. mit der Diss-theorie nicht in Übereinstimmung bringen zu können, da doch die H_2CO_3 auch $H^{\cdot}$-Ionen entsende. Vf. scheint vergessen zu haben, daß die CO_2 wegen der kleinen Gleichgewichtskonst. der Rk. $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ eine äußerst schwache Säure ist.

Toxin und Antitoxin. — Wir berichteten im Vorjahre über Arbeiten von Arrhenius[1], der das Massenwirkungsgesetz auf die Rkk. anwendete, die zwischen Toxin und Antitoxin stattfinden. Diese Arbeiten haben eine sehr lebhafte Diskussion über dieses Thema und über einige eng damit zusammenhängende Fragen hervorgerufen.

Die Grundtatsache, um die es sich handelt, ist das sog. Ehrlichsche Phänomen, daß nämlich die Abschwächung eines Giftes durch sukzessiven Zusatz von Gegengift nicht gleich stark für jeden Zusatz ist, wie das bei vollständiger Bindung von Gift und Gegengift zu erwarten wäre, sondern daß die Wirkung des Gegengiftes mit wachsendem Zusatz desselben abnimmt. Ehrlich nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, daß das Gift aus mehreren Bestandteilen besteht, die zu dem Gegengift alle eine Affinität haben, aber nicht alle gleich giftig wirken; die Gifte des Toxins werden von dem Antitoxin am schnellsten gebunden, die ungiftigen Bestandteile, sog. Toxonoïde, haben kleine Avidität, und werden erst bei dem Zusatz von viel Antitoxin gebunden. Daher hat der erste Zusatz des Antitoxins eine größere antitoxische Wirkung als die folgenden, wiewohl das Antitoxin auch bei diesen gebunden wird. Dementgegen nimmt Arrhenius an, daß das Toxin nur aus einem Gift bestehe, daß dieses keine große Avidität zum Gegengift hat, und daher die Bindung nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht geht; danach wäre die Rk.

$$\text{Toxin} + \text{Antitoxin} \rightleftarrows \text{Neutralsubstanz}$$

reversibel, und ihr Verlauf mit wachsendem Zusatz müßte dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Arrhenius hat daraufhin die vorliegenden Versuche berechnet und seine Ansicht bestätigt gefunden.

Gegen diese Berechnung wendet sich W. Nernst in einer Arbeit Über die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes auf Gemische von Toxin und Antitoxin.[2] Es ist wenig wahrscheinlich, daß Toxin und Antitoxin reversibel

1) Jahrb. **10**. 177. 2) Z. Elch. **10**. 377 bis 380.

reagieren, zumal sie Kolloide sind, bei denen reversible Rkk. niemals beobachtet sind. Filtrierversuche haben ergeben, daß sich beide nicht durch Auswaschen trennen lassen, was der Fall sein müßte, wenn ein Gleichgewicht vorläge. Auch die Tatsache, daß die Giftigkeit einer Mischung von Tetanolysin und Antitetanolysin beim Stehen nicht langsamer abnimmt als die einer reinen Tetanolysinlsg., spricht dagegen. Die Giftigkeit von Gemischen von Diphtherietoxin (E. von Dungern) und Tetanolysin (H. Sachs)[1] mit ihren Antikörpern ist versch., je nachdem, ob man das Gift zu dem Gegengift auf einmal oder in Portionen zusetzt, und das ist mit einer Annahme der Reversibilität unvereinbar. Es handelt sich bei den Versuchen von Arrhenius und Madsen vermutlich um sog. falsche, infolge kleiner Rk-gschw. vorgetäuschte Gleichgewichte. Die Zahlen von Arrhenius lassen in Wirklichkeit übrigens nicht auf Gleichgewichte schließen. Vor allem aber ist es unstatthaft, wie Arrhenius es tut, mit veränderlichen Gleichgewichtskonstt. eine Massenwirkungsformel aufzustellen. Wahrscheinlich liegt bei der Entgiftung eine Adsorption des kleinen Toxinmoleküls an das viel größere Antitoxinmolekül vor (der Größenunterschied ist durch Diffusionsversuche sichergestellt), der eine irreparable Umwandlung folgt. Die Gschw. dieser Umwandlung mißt man bei der allmählichen Abnahme der Giftigkeit von Gemischen aus Toxin und Antitoxin. Diese Auffassung kollidiert nicht mit der Ehrlichschen Seitenkettentheorie.

Svante Arrhenius hat seine Versuche und Anschauungen im Berichtsjahr in versch. Veröffentlichungen niedergelegt.[2] Wir folgen hier einem Vortrag von ihm[3]: Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte. Vf. untersuchte NH_3, das den roten Farbstoff aus den Blutkörperchen austreibt, und als Gegengift Borsäure. Der Verlauf ist durchaus ähnlich dem beim Tetanolysin. Beim Diphtheriegift war im Gegensatz zu dem, was man erwarten sollte, der erste Zusatz des Gegengiftes oft unwirksam. Ehrlich nimmt zur Erklärung an, daß das Gift einen ungiftigen Bestandteil hat, der zum Gegengift die größte Avidität hat (Prototoxoid). Auch Tetanolysin soll nach Ehrlich einen solchen Stoff enthalten, enthält ihn aber nach des Vf. Versuchen nicht, auch nicht bei den geschwächten, abgestandenen Giftlsgg. Neuere genauere Versuche ergaben auch beim Diphtheriegift im Gegensatz zu den älteren keine

1) Berl. klin. Wochenschr. **1904**. Nr. 16.

2) Rev. des sc. **15**. 633 bis 637; Chem. Weekblad **1**. 569 bis 583; Boltzmanns Festschr. S. 860.

3) Z. Elch. **10**.

Andeutung eines solchen Prototoxoides, ebensowenig wie sog. Toxone und Epitoxoide, die nach Ehrlich erst nach dem Gift neutralisiert werden sollen, weil sie eine kleinere Avidität zum Antitoxin haben als der giftige Bestandteil. Dagegen kommt ein Syntoxoid vor, ungiftig und von gleicher Avidität zum Antitoxin wie das Toxin selber, in das sich das Gift allmählich umwandelt. Bei der Neutralisation entstehen aus einem Mol. Toxoid und einem Mol. Antitoxin zwei versch. Moll. Ganz ähnlich verläuft der Vorgang bei Diphtheriegift, Tetanolysin, NH_3 und Borsäure, Schlangengift und Antivenin, Ricin und Antiricin, Lab und Antilab. Vf. gibt noch eine Reihe Einzelheiten wieder und wendet sich dann gegen Nernst (voriges Ref.). Die Trennung der beiden Bestandteile durch Diffusion, die nach Nernst das experimentum crucis der Auffassung des Vorganges als Gleichgewicht ist, ist Madsen und Walbum neuerdings gelungen. Sie erhielten aus einer absolut ungiftigen Mischung von Diphtheriegift und seinem Antitoxin durch Diffusion nicht weniger als zwei tödliche Dosen des Giftes wieder, weil das Gift schneller diffundiert als das Toxin. Eine von Sachs gefundene störende Nebenrk. bei der Entgiftung des Tetanolysins, die die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes illusorisch machen würde, kann man durch schnelles Arbeiten vermeiden.

In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion vertritt W. Biltz zunächst die Nernstsche Anschauung, daß man es nicht mit Rkk., sondern mit Adsorptionserscheinungen zu tun habe, wobei diesem primären Vorgang eventuell eine weitere chemische Umwandlung folgt. Biltz bespricht ferner unsere Kenntnis über spezifische Adsorptionserscheinungen. Man findet da häufig, daß aus verd. Lsgg. relativ mehr adsorbiert wird als aus konz. Ähnlich wird aus geringen Agglutinkonzz. praktisch alles von Bakterien aufgenommen, bei hohen Agglutinkonzz. zeigt sich dieselbe Kurve zwischen adsorbierter und nicht adsorbierter Menge, wie bei den typischen Adsorptionsfällen. Ferner fragt sich, ob ein Gift durch Adsorption augenblicklich vom Gegengift aufgenommen werden kann. Dafür ist ein Beispiel der von Bunsen studierte Fall der Entgiftung von arseniger Säure durch Eisenhydroxd. Man erhält hier zwischen der aufgenommenen und nicht aufgenommenen Menge (konstante Menge adsorbierender, variable Menge zu adsorbierender Substanz) die Kurve $\frac{y^5}{x} = 0{,}631$. Es liegt also eine Gesetzmäßigkeit vor, aber keine chemische Rk. Insofern sind auch die Vorgänge bei der Entgiftung der arsenigen Säure und bei der Entgiftung durch Serum ähnlich, daß, wenn man

zu einer tödlichen Dosis Gift die äqu. Menge Gegengift setzt, diese neutrale Lsg. nicht durch eine neue tödliche Dosis auch wirklich tödlich wirkend wird, sondern daß von dem neuen Zusatz wieder ein Teil vom Gegengift adsorbiert wird. Man muß also zu der neutral gemachten Lsg. größere Dosen zusetzen, um ein bestimmtes Giftigkeitsmaß zu erreichen, wie z. B. zu reinem Wasser.

Zangger betont, daß die Hauptmerkmale der kolloidalen Lsgg. sich in den Precipitinen und Agglutininen wieder finden, und stellt die reiche Literatur über dieses Thema zusammen.

P. Ehrlich erläutert seine Verankerungstheorie. Tetanusgift wird sehr schnell von den giftempfindlichen Zellen des Kaninchens verankert, so daß das Blut des Tieres gleich nachher für andere Tiere ungiftig ist. Die Vergiftung geschieht durch Aufnahme des Giftes von den sog. „Rezeptoren“ der Zellen; durch Antitoxin wird aber die Aufnahme des Giftes durch die Rezeptoren verhindert, und somit muß das Antitoxin dieselbe große Verwandtschaft zum Toxin haben wie die Rezeptoren. Wegen der großen Verwandtschaft müßte der Vorgang der Entgiftung geradlinig verlaufen; daß er es nicht tut, muß man auf besondere Komplikationen in der Konstitution der Giftlsg. zurückführen, nicht, wie Arrhenius es tut, auf ein durch verhältnismäßig schwache Verwandtschaft begründetes Gleichgewicht. Aus allem diesem ist zu schließen, daß das Gift aus mehreren, mehr oder weniger giftigen Bestandteilen besteht. Dafür sprechen noch weitere Gründe, die Vf. erörtert. Er wendet sich schließlich überhaupt dagegen, daß man bei diesen komplizierten Lebensvorgängen die einfachen chemischen Gesetze anwendet.

Die weitere Diskussion, an der sich J. H. van't Hoff, P. Ehrlich, G. Bredig, W. Ostwald, W. Nernst, A. Coehn, S. Arrhenius beteiligten (Arrhenius wendet sich vorzugsweise gegen die Meinung von Nernst, daß seine Formel nur eine Interpolationsformel sei), betraf hauptsächlich Einzelheiten und Gründe für das Für und Wider der beiden entgegenstehenden Anschauungen. Die genauere Darst. würde uns hier zu weit führen.

Zu diesem wichtigen Thema sind später noch eine Reihe von Beiträgen erschienen; auch hier müssen wir uns meist mit kurzer Skizzierung des Inhaltes begnügen.

Einen typischen Fall beschreibt E. von Dungern.[1] Setzt man einer konst. Antiserummenge ein und dieselbe Menge Diphtheriebouillon zu, so ist die Giftigkeit der Endlsg. versch., je nachdem

1) Z. Elch. 783 bis 784.

man die Bouillon mit einem Male oder in zwei Portionen zugibt. Folgendes sind relative Zahlen; die erste Reihe enthält die Anzahl Kubikzentimeter, die zuerst zugesetzt sind (primärer Zusatz), worauf dann der Rest nach einiger Zeit zugegossen wurde; die zweite Reihe gibt die Anzahl Kubikzentimeter der schließlich entstandenen Fll., die eine gleiche Giftwirkung hervorbringen wie 0,78 ccm bei Zuguß der ganzen Menge mit einem Male.

Primärer Zusatz. . . .	0,6	0,35	0,2	0,15	0,05 ccm
Menge gleicher Giftigkeit	0,67	0,62	0,59	0,6	0,68 ccm

Das Gemisch wird also am wenigsten giftig, wenn man die ganze Bouillon mit einem Male zufügt, am giftigsten, wenn man einen gewissen, aber kleinen Bruchteil erst zusetzt, den Rest später (in obiger Tab. 0,2). Läßt man den ersten zugesetzten Teil 24 Stunden wirken, bevor der Rest hinzugegossen wird, so ist der Unterschied gegenüber dem einmaligen Vermischen am größten. Also auch die Zeit, die zwischen den beiden Zusätzen verstreicht, ist von Bedeutung. Umgekehrt kann man das Antitoxin mit einem Male oder in Portionen dem Diphtheriegift zufügen, ohne daß das auf die Giftigkeit der Endlsg. irgend einen Einfluß hat. Vf. schließt daraus, daß die Diphtheriebouillon versch. Bestandteile enthält, die mit dem Antitoxin versch. schnell reagieren, und daß zweitens der Vorgang irreversibel ist, daß also die von Arrhenius versuchte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unstatthaft ist. Vf. polemisiert gegen Arrhenius. Dieser nimmt an, daß die Hauptrk. reversibel ist und daß außerdem noch Nebenrkk. stattfinden können, die man aber durch passende Versuchsanordnung verzögern kann. Vf. hält diese Annahme für vollkommen hypothetisch; z. B. sei nach Morgenrot die Entgiftung erst in 24 Std. vollständig, während die Nebenrk. schon nach zwei Stunden merkbar ist; eine Trennung beider ist danach unmöglich.

In einer anderen Veröffentlichung[1] (Beitrag zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse bei der Vereinigung von Diphtheriegift und Antiserum) betont E. von Dungern, daß sich die Tatsachen am besten durch Annahme von Toxon und Epitoxonoid erklären lassen, welch letzteres in der Diphtheriebouillon in großer Menge zu finden ist. Dadurch kommt es, daß auch abgesättigte Gegengifte noch immunisierend wirken können. Die Stoffe kleiner Verwandtschaft zum Antitoxin binden dieses zu festen Verbb., die auch nicht durch Toxin von starker Verwandtschaft getrennt werden.

1) Med. Wochenschr. 30. Nr. 8 u. 9.

Gegen Arrhenius wendet sich auch Hans Sachs in einer Veröffentlichung über die Bedeutung des Danysz-Dungernschen Kriteriums nebst Bemerkungen über Prototoxoide.[1] Ehe man das Massenwirkungsgesetz auf den Entgiftungsvorgang anwendet, muß man sich vergewissern, daß Erscheinungen, wie sie von Dungern (s. oben) beschrieben sind, ausbleiben. Diese Erscheinungen sind aber allgemein, nur beim Cobragift und seinem Antitoxin ist es gleichgültig, ob man das Gift mit einem Male oder in Portionen zum Antitoxin zubringt; hier ist die Rk. wie die einer starken Base mit einer starken Säure. Die vorliegenden Versuche über Diphtheriegift, Tetanolysin und Ricin, selbst die Versuche von Madsen und Walbum, die Arrhenius für seine Berechnung benutzte, beweisen die Prototoxoidbildung und ferner, daß es sich nicht um reversible Rkk. zwischen einheitlichen Stoffen handelt. Gleiches Verhalten zeigen nach Vf. Versuchen noch Staphylolysin, Arachnolysin und Lab mit Antilab. Der Ehrlichsche Begriff der „Verfestigung" ist also unerläßlich.

Max Neisser (Kritische Bemerkungen zur Arrheniusschen Agglutinin-Verteilungsformel[2]) hält die Versuche von Eisenberg und Volk, auf die sich Arrhenius bei Aufstellung der Massenwirkungsformel vorzugsweise stützte, für durchaus ungeeignet, und begründet diese Ansicht. Folgender Versuch spricht ebenfalls gegen Arrhenius. Serum von 2000 Agglutinin-Einheiten wurde mit Kultur zu gleichen Teilen versetzt. Nach der Absorption waren 500 Agglutinin-Einheiten von den Bakterien absorbiert. Nun wurde das Serum abgegossen, die agglutinierten Bakterien in zwei Teile geteilt und beide mit versch. Mengen physiologischer Kochsalzlsg. aufgefüllt. Danach hätte nach Arrhenius eine Abgabe des Agglutinins bis zum Gleichgewicht erfolgen müssen, und zwar hätte die Fl. mit größerem KCl-Zusatz mehr enthalten müssen. Das war aber nicht der Fall. Vf. hält die Arrheniussche Formel für bedeutungslos für das Agglutinationsphänomen.

Dieselben Anschauungen, wie Arrhenius, vertritt Thorwald Madsen. In seiner ersten diesjährigen Veröffentlichung über die Konstitution des Diphtheriegiftes findet er, daß zwischen dem freien Toxin und Antitoxin in einer gemischten Lsg. die Beziehung herrsche

$$\frac{\text{freies Toxin}}{\text{Vol.}} \cdot \frac{\text{freies Antitoxin}}{\text{Vol.}} = K \frac{(\text{Toxin-Antitoxin})^2}{\text{Vol.}}$$

1) Centr. f. Bakt. u. Parasitenk. **37**. 251 bis 261.

2) Ib. **36**. 671 bis 676.

so daß man die Rk.

1 Mol Toxin + 1 Mol Antitoxin = 2 Mol Toxin-Antitoxinverb.

annehmen muß. Die Kurve für die Neutralisation ist also eine sich der Abszisse asymptotisch nähernde Kurve. Toxone gibt es danach nicht. Beim Stehen bilden sich aber Prototoxoide, da die Verwandtschaft zum Antitoxin unverändert bleibt, die Giftigkeit aber abnimmt. Die Absättigungskurve ist dann eine grade, zur Abszisse parallele Linie, die sich erst später senkt.

In späteren Arbeiten hat Madsen mit seinen Schülern die Abhängigkeit der Rk-gschw. der Rk. zwischen Toxinen und Antitoxinen von der Temp. bestimmt. Sie fanden, daß die Rk-gschw. der meisten Gifte mit der Temp. steigt. Nur Cobragift und Lecithin sind in ihrer Wirkung unabhängig von der Temp., bei Ancistrodongift nimmt sogar die Gschw. mit wechselnder Temp. ab. (Th. Madsen und L. Walburn[1], Th. Madsen und H. Noguchi[2], Th. Madsen[3], Toxin und Antitoxin). Im übrigen enthalten diese Arbeiten noch eine Reihe von Einzelbeobachtungen an versch. Giften.

Eine Reihe weiterer Arbeiten, die sich speziell mit der Ausflockung von Suspensionen und Kolloiden, sowie der Bakterienagglutination befassen, wollen wir hier nur erwähnen. W. Biltz, Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge[4]; Derselbe, Notiz über die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern[5]; U. Friedemann, Thermodynamische Betrachtungen über die Reaktionen zwischen Kolloiden und über das Wesen der kolloidalen Lösungen[6]; M. Neisser und U. Friedemann, Studien über Ausflockungserscheinungen[7]; Dieselben, Studien über Ausflockungserscheinungen II, die Beziehungen zur Bakterienagglutination[8]; H. Bechhold, Die Ausflockung von Suspensionen bezw. Kolloiden und die Bakterienagglutination.[9] Genaueres über diese Arbeiten bringen wir im nächsten Jahre in einem besonderen Kapitel über Kolloide im Zusammenhang mit älteren Arbeiten.

---

1) Bull. de l'Acad. des Sc. de Danemark **1904**. 428 bis 446.
2) Ib. **1904**. 447 bis 456 u. 457 bis 464.
3) Ib. **1905**. 1 bis 10.
4) Gött. Nachr. **1904**. 5. März; Z. Elch. **10**. 353 bis 356.
5) Z. Elch. **10**. 937 bis 938.
6) Z. f. klinische Med. **55**. 521 bis 535.
7) Münch. med. Wochenschr. **51**. Nr. 11.
8) Ib. **51**. Nr. 19.
9) Z. physik. Chem. **48**. 386 bis 423.

Physiologische Strahlungswirkungen. — In zwei Veröffentlichungen Über die Dosierung der temporären Radioaktivität zur therapeutischen Benutzung[1] und Konstatierung einer Radioaktivität, die den lebenden Wesen, Pflanzen und Tieren eigen ist[2] benutzt Th. Tommasina zur Dosierung Röntgenstrahlen, mit denen er die den Kranken umgebende Luft und sämtliche Gegenstände, wie Bandagen, Kompressen usw. bis zu dem gewünschten Grade aktivierte. Dabei fand er, daß frisch gepflückte Pflanzen eine deutliche Eigenradioaktivität besitzen. Tierversuche werden angekündigt.

J. Dauphin[3] hat den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Entwicklung und das Wachstum niederer Pilze studiert und zwar hat er Kulturen einer Art Mortirella mit Radiumstrahlen behandelt. Das Wachstum des Myceliums hörte auf, und die Sporen keimten nicht mehr. Innerhalb der Fäden trat Cysten auf und es scheint so, als wenn diese eine Art Antitoxin gegenüber dem vergiftenden Einfluß der Strahlen bildet. Zum Absterben konnte er das Mycelium und die Sporen nicht bringen; nach Aufhören der Bestrahlung wuchsen sie weiter.

Gottwald Schwarz[4] ließ Radiumbromid im Dunklen auf ein Hühnerei wirken. Die Kalkschale wurde gebräunt, die Schalhaut aber nicht verändert. Am Eiweiß entstand ein schwaches Häutchen, aber keine Koagulation oder Gelatinierung. Der Dotter erhielt an einer Stelle eine leichte Verfärbung und war da verdorben, schmeckte nach schlechtem Lebertran, was auf Zers. des Lecythins schließen läßt.

J. Danysz[5] fand in einer Arbeit über die Wirkung des Radiums auf verschiedene Gewebe, daß die Verletzungen der Gewebe um so stärker sind, je reiner das Radiumpräparat und je länger die Einwirkung ist. Der Befund, daß junge Tiere empfindlicher gegen Radium sind, ist interessant in Hinsicht auf die Einwirkung der Strahlen auf Neubildungen. Hämolytisches Hundeserum verliert seine hämolytisierende Kraft, Trypsin jedoch gewinnt an Wirksamkeit. Der Einfluß auf Diphtheriegift, wie auf die Diastase des Milzbrandes und auf Lycin war unmerklich.

Victor Henri und André Mayer[6] ließen Radiumstrahlen auf Kolloide, Hämoglobin, Fermente und rote Blutkörperchen wirken. Das negativ kolloidale Ag und das positiv kolloidale Ferrohydroxyd wurden in reiner Lsg. nicht verändert. Zusatz eines

1) C. r. **139**. 728 bis 729.
2) Ib. **139**. 730 bis 731.
3) Ib. **138**. 154 bis 156.
4) Pflüg. Arch. **100**. 532 bis 546.
5) C. r. **137**. 1296 bis 1298.
6) Ib. **138**. 521 bis 524.

Elektrolyten (soviel daß er allein für die Fällung noch nicht genügte) verursachte, daß durch Radiumstrahlen das positive Kolloid niedergeschlagen wurde, das negative nicht. Die negativ geladenen Strahlen können also nur positive Kolloide fällen. Das sauerstoffhaltige Hämoglobin von Hunden und Fröschen wandelt sich in Methämoglobin um und fällt aus. Das Kohlenoxyd-Hämoglobin bleibt unbeeinflußt. Enzyme wie Invertin, Emulsin, Trypsin werden abgetötet. Die roten Blutkörperchen werden ebenfalls beeinflußt, vielleicht auch durch Zers. des Lecitins (s. Schwarz, S. 224).

C. Phisalix[1] ließ Radiumstrahlen auf Schlangengift wirken, welches in Chloroformwasser gelöst war. Das Gift wurde geschwächt, so daß z. B. der Tod von Meerschweinchen nach der Einspritzung um mehrere Stunden verzögert wurde; nach 58stündiger Bestrahlung war die Giftigkeit sogar ganz verschwunden.

Max Kornicke[2] ließ Röntgenstrahlen und Ra-Strahlen auf trocknen, gequollenen und gekeimten Samen wirken. Interessant ist die Tatsache, daß die erste Zeit der Bestrahlung eine beschleunigende Wirkung ausübt, daß bei weiterer Bestrahlung eine Hemmung eintritt und daß erst durch lange Bestrahlung die Vernichtung der Keimfähigkeit eintritt. Ob bei den Radiumstrahlen eine dauernde Vernichtung zu erreichen ist, ist zweifelhaft. Dies Ergebnis scheint dem Ref. interessant in Hinsicht auf die Tatsache, daß sehr häufig Gifte in kleinen Dosen eine belebende Wirkung ausüben, und daß erst größere Dosen hemmend oder tödend wirken (Homöopathie!).

E. G. Wilcock[3] studierte die Wirkung von Ra-Strahlen auf einige niedere Lebewesen. Die Empfindlichkeit der niederen Tiere wechselt auffallend mit der Art. Hydra fusca und Aktinosphärium sterben leicht ab, während Hydra viridis, Nyctotherus, Balantidium, Opalina und Euglena sehr unempfindlich sind. Anscheinend fühlen die Tiere die Strahlen nur, wenn sie Chlorophyl enthalten, nur dann versuchen sie sich den Ra-Strahlen zu entziehen, sonst sterben sie ab, ohne ihre Unbehaglichkeit merken zu lassen. Übrigens scheint das Chlorophyl eine schützende Wirkung auszuüben.

A. Veneziani[4] ließ Radium auf die im Froschdarm lebenden Protozoen Opalina ranarum wirken. Außerhalb des Darms sterben sie von selbst ab, bleiben aber viel länger am Leben, wenn

1) C. r. **138**. 526.
2) Ber. d. deutsch. botan. Ges. **22**. 148 bis 166.
3) J. Physiol. **30**. 449 bis 454.
4) Centr. Physiol. **18**. 130 bis 134.

sie mit Radium bestrahlt wurden. Also auch hier zeigt sich, daß das Radium unter Umständen belebend wirken kann.

Allan B. Green[1] studierte die Einwirkung von Ra auf verschiedene Mikroorganismen und zwar schloß er das Präparat zwischen Talkumplättchen ein, so daß nur die β-Strahlen wirkten. Kuhpockenlymphe wird verhältnismäßig schnell unwirksam, die ihr beigemischten Eiterbazillen wurden schon nach 10 Std. abgetötet. Der asiatische Cholerabazillus war nach sechsstündiger Exposition tot; sporentragende Bakterien, z. B. der Starrkrampfbazillus, brauchten zur Tötung 72 Std. Bestrahlung, aber die Zahl der Bakterien nahm schon nach kurzer Belichtung ab. Entfernte man das Präparat auf 10 mm (die ersten Versuche waren bei 1 mm Entfernung gemacht), so wurden die Eiterbazillen in 30 Std. nur teilweise vernichtet. Bei 10 cm Entfernung hörte die Wirkung ganz auf. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die getöteten Mikroorganismen selbst radioaktiv und zwar die sporentragenden am meisten und hielten ihre Aktivität, die aus β-Strahlen besteht, 3 Monate fest.

Ch. Boychard, P. Curie und V. Balthazard[2] ließen Ra-Strahlen auf Mäuse und Meerschweinchen wirken. Bildung von Ozon wurde verhindert. Unter bestimmten Bedingungen starben die Tiere und ihre Gewebe wurden radioaktiv.

C. J. Salomonsen und G. Dreyer[3] untersuchten die Wirkung von Ra-Strahlen auf eine Art Nussula und auf Cysten bildende Amöben. Beide Organismen werden geschädigt oder getötet. Trypanosoma Brucei wurde sehr schnell getötet. Das Blut versch. Tiere wird in versch. Grade hämolysiert.

E. S. London[4] fand, daß Kulturen von Typhus sich bei Ra-Bestrahlung nicht entw. Durch Emanation aktiv gewordene Watte erzeugt auf der menschlichen Haut starke, langdauernde Entzündungen. Saugende Mäuse gingen unter Einfluß der Emanation nach einigen Tagen an Lungenblutung zugrunde.

Ernst Dorn und Friedrich Wallstabe[5] gaben Leitungswasser, welches Emanation enthielt, einigen Kaninchen zu trinken. Sie erhielten aber kein positives Ergebnis. Wurde emanationshaltige Luft durch einen Mäusekäfig geleitet, so blieben die Tiere $1^1/_2$ Woche scheinbar gesund, starben dann aber plötzlich an Lungenblutungen. Ein Einatmen von Emanation ist also gefährlich.

1) Proc. Lond. R. Soc. **73**. 375 bis 381.
2) C. r. **138**. 1384 bis 1387.
3) Ib. **138**. 1543 bis 1545.
4) Centr. Physiol. **18**. 185 bis 188.
5) Physik. Z. **5**. 568 bis 570.

Nach Versuchen von C. Phisalix[1] wird das Gift der Brillenschlange und der Kreuzotter durch Ra-Emanation vollkommen zerstört, nicht aber das vom Salamander und von der Kröte produzierte Gift.

H. Micheels und P. de Heen[2] studierte den Einfluß des Ra auf die Atmung keimender Samen. Es wurden die entw. CO_2-Mengen gemessen; die Atmung ist schwächer bei Ra-Bestrahlung als im Dunklen.

Nach R. Lépine und Boulud[3] begünstigen Röntgenstrahlen die Bildung von Amylase im Pankreasferment. In der Leber und im Blut wird anfänglich die Bildung von Glykogen und seine Zerstörung befördert, mit der Zeit aber hört die Wirkung auf.

Friedrich Stromer und A. Stift[4] studierten den Einfluß der Lichtfarben auf das Wachstum der Zuckerrüben. Die Rübe bedarf zur Erzeugung ihrer org. Substanzen des gelben Lichts, kann aber das violette und ultraviolette nicht entbehren. Zur Zuckererzeugung in den Rüben sind die chem. Strahlen nicht notwendig, begünstigen aber die Zuckeranhäufung. Die roten Strahlen sind für das Wachstum notwendig, so daß die Rübe Tageslicht haben muß und eine Erhöhung der Produktion durch Verwendung bestimmter Lichtfarben ausgeschlossen ist.

Eine Reihe von Versuchen beschäftigt sich mit der Wirkung der viel bezweifelten n-Strahlen. So fand Jean Becquerel, daß die Anästhetika auf die Quellen von n-Strahlen einwirken. Pflanzen verlieren durch Chloroform die Fähigkeit, n-Strahlen auszusenden, und der Chloroformdampf wirkt auf andere Quellen von n-Strahlen zuerst steigernd, dann abnehmend. Äther und Stickoxydul wirken ähnlich, aber schwächer als Chloroform. Wenn die Wirkung der Anästhetika nur auf der Beeinflussung der n-Strahlen beruht, so müssen diese eine Betätigung der Lebenskraft sein.

Julien Meyer[5] bestätigte die Angaben von Becquerel. Dasselbe gilt für die Quellen von n-Strahlen.

M. Lambert und E. Meyer[6] fanden, daß die Aktivität des Protoplasmas bei Keimungsversuchen von Kresse und Baumwollsamen durch n-Strahlen erhöht wird, aber nicht dauernd. Lsl. Enzyme, wie z. B. Amylase, Speichel und Invertin erleiden eine schwache Hemmung ihrer Wirkung.

---

1) C. r. **140**. 600 bis 602.
2) Bull. acad. Belg. **1905**. 29 bis 34.
3) C. r. **138**. 65 bis 67.
4) Österr. Ztg. f. Zuckerind. **33**. 17 bis 52.
5) C. r. **138**. 1335 bis 1337.
6) Ib. **138**. 1284 bis 1285.

Leitfähigkeit und Zustand in Lösungen.

Meßtechnik.

Die Messung elektrolytischer Widd. nach der Methode von Kohlrausch in der gewöhnlichen Ausführung wird schwierig, wenn der zu messende Wid. sehr groß ist, doch führt in solchen Fällen die von Kohlrausch[1] modifizierte Methode sowie diejenige von Nernst[1] häufig gut zum Ziele. Für sehr schlecht leitende Lsgg. ist im vergangenen Jahre von J. de Kowalski und B. Zdanowski[2] ein Verfahren zur Bestimmung von Leitfähigkeiten entw.; die Vff. knüpfen an eine schon 1860 von Siemens zu Isolationsmessungen von Kabeln vorgeschlagene Methode an, nach welcher ein Kondensator durch den zu messenden Wid. hindurch geladen wird. Ist die Kapazität des Kondensators, die EMK und die Dauer der Ladung bekannt, so ist der Wid. berechenbar. Die Methode benutzt Gleichstrom, wobei als Fehlerquellen Polarisation an den Elektroden sowie Konvektion im Elektrolyten beachtet werden müssen. Das angewandte Schema ist aus der Fig. 37 ersichtlich. C bedeutet die Kapazität des zu ladenden Kondensators, W den elektrolytischen Wid., R einen kapazitäts- und selbstinduktionsfreien Wid., E_0 die EMK; A und B sind zwei Unterbrecher, die zuerst geschlossen sind, R wird so groß gewählt, daß A dagegen vernachlässigt werden kann. Zunächst sind die Kondensatorplatten mit der Erde verbunden, dann wird A geöffnet, wobei sich der Kondensator durch $R + W$ hindurch lädt. Nach einer genügend kurzen Zeit wird B geöffnet, n hat dann das Potential E_t, das im allgemeinen kleiner ist als E_0. Für reine Widd. gilt nach Lord Kelvin die Formel:

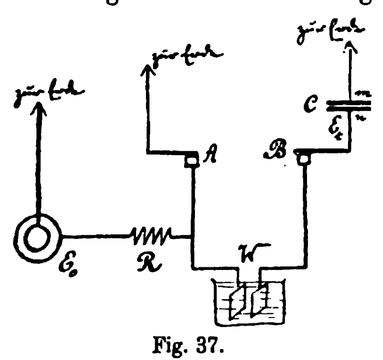


Fig. 37.

$$E_t = E_0\left(1 - e^{-\frac{t}{(R+W)C}}\right)$$

$$\text{oder} \quad R + W = \frac{t \log e}{C\{\log E_0 - \log(E_0 - E_t)\}}.$$

1) Kohlrausch-Holborn, Leitv. der Elektrolyte.

2) Arch. des Sciences phys. et nat. (4) **18**. (15. Aug. 1904), 105 bis 134; Anz. der Akad. der Wiss. in Krakau **1903**. 793 bis 794; s. das eingehende Ref. von H. Danneel, Z. Elch. **1905**. 119.

Für einen elektrolytischen Wid. gilt nach Kohlrausch $E_p = \frac{1}{K} i f dt$; E_p ist die EMK der Polarisation, K die Polarisationskapazität. Nach M. Wien verhält sich ein elektrolytischer Wid. bei Stromdurchgang wie ein reiner Wid. W', dem noch eine elektrostatische Kapazität K parallel geschaltet ist, es gilt: $W' = W + \Delta W$. K ist der Oberfläche der Elektroden direkt, ΔW derselben umgekehrt proportional. Unter Berücksichtigung der Polarisation geht die erste Gleichung in die folgende über:

$$E_t = \frac{1}{1+\frac{C}{K}} E_0 - \frac{1}{1+\frac{C}{K}} E_0 \cdot e^{-\left(1+\frac{C}{K}\right)t}.$$

Beide Formeln unterscheiden sich durch das Glied $\frac{C}{K}$. Die Untersuchung des Einflusses der elektrostatischen Kapazität bei den Elektroden führt zu der Beziehung:

$$r = \left(1 - \frac{c}{C}\right) W,$$

d. h. wenn dem Ohmschen Wid. W ein Kondensator von der Kapazität c parallel geschaltet wird, so ist der scheinbare Wid. kleiner als W. Die Kapazität der Elektroden wirkt also im entgegengesetzten Sinne als die Polarisation und hängt nur von dem Verhältnis $\frac{c}{C}$ ab.

Vff. benutzten einen Helmholtzschen Pendelunterbrecher von Edelmann, mit dem sie die Ladezeit des Kondensators zwischen 0,000001563 und 0,017193 Sekunden variieren konnten. E_t ist eine Funktion des Wid. und der Zeit. Es läßt sich eine Zeit finden, die der Methode ihre größte Empfindlichkeit verleiht. Vff. leiten eine Formel dafür ab und gelangen für ihre Anordnung zu der Gleichung:

$$E_t = 0{,}632 \cdot E_0.$$

Zur Prüfung der Methode wurde ein Luftkondensator von $C = 0{,}03823$ durch einen Wid. $R = 173{,}96$ Ohm hindurch geladen. Der elektrolytische Wid. wurde außerdem durch einen Kohlenfaden ohne Selbstinduktion ersetzt und ein Wert gesucht, der denselben Wert für E_t gab wie jener. E_t wurde durch ein ballistisches Galvanometer gemessen.

Obige Theorie zeigt, daß die Beziehungen $\frac{C}{K}$ und $\frac{c}{C}$ so klein sein müssen, daß man sie gegen eins vernachlässigen kann. Es wurden deshalb Pt-Elektroden von 370 qmm Oberfläche und 0,9 cm Entfernung benutzt. Die Kapazität der Elektroden betrug in Luft etwa $7{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mikrofarads, in Wasser $6 \cdot 10^{-5}$. Das Verhältnis $\frac{c}{C}$

ist also stets kleiner als $^1/_{600}$. Vff. berechnen aus den Messungen von Wien über die Polarisationskapazität blanker Pt-Elektroden den Wert $\frac{C}{K} < 0{,}0005$.

Vff. untersuchten mittels blanker Elektroden die Leitf. von Trichloressigsäure in Äthylalkohol sowie in Mischungen von Äthylalkohol und Benzol. Näheres s. Seite 257.

Theoretisches.

Innere Reibung und Diffussion. — Ausgedehnte Untersuchungen sind in letzter Zeit über innere Reibung von Lösungen sowie Fl-gemischen angestellt, teils wegen der Beziehung dieser Konst. zur Leitf. (s. auch den Abschnitt „Leitf. nichtwäss. Lsgg.") teils um aus den Werten der Reibungs-konst. bei Lsgg. und binären Gemischen Anhaltspunkte für die Konstitution des gelösten Stoffes zu gewinnen.

Bekanntlich hat Kohlrausch die Theorie aufgestellt[1], daß die Leitf. verd. Lsgg. ebenso wie die Fluidität des Lsg-mittels bei etwa — 39° gegen Null konvergieren, mit dieser Theorie aber verschiedentlich Widerspruch erfahren. Zur weiteren Prüfung derselben machte W. Hechler[2] in seiner Arbeit „Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter Salzlösungen unter 0°" Leitf.- und Fluiditätsmessungen bis zu — 40° herunter an folgenden Lsgg.:

30,283 % $CaCl_2$, 32,222 % $CaCl_2$, 32,533 % $CaCl_2$, 23,3 % NaCl,
59,5 % NaJ, KCNS (spez. Gew. 1,347),

ferner an Mischungen $5NH_4NO_3 + 113KCNS$, $9KNO_3 + 67NH_4SCN$. Die Bestimmung geschah nach der Methode von Poiseuille[3], besonderer Wert wurde auf Temp-konstanz gelegt. Die Fluiditäten folgen der Slotteschen Formel:

$$f = a(t + x)^b.$$

Die Konvergenztemp. x liegt stets tiefer als für Wasser, und zwar bis zu — 90° herab. Die versch., für die Fluidität aufgestellten Formeln geben versch. Konvergenztempp. je nach dem Temp-intervall, für den man die Formel aufstellt. Es ist also die Kurve „Fluidität — Temperatur" nicht durch eine einfache Gleichung darstellbar und somit keiner Extrapolation fähig. Die Kurven für Leitf. und Fluidität konvergieren schneller nach Null bei konzentrierteren als bei verd.

1) Jahrb. **10**. 196; ferner **8**. 156; **9**. 187.
2) Ann. Phys. (4) **15**. 157.
3) Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. **55**. 561; **59**. 193.

Lsgg. Aus den Versuchen des Vf. läßt sich keine Bestätigung der Kohlrauschschen Theorie herleiten.[1]

In seiner Untersuchung „Elektrische Leitfähigkeit und Fluidität" teilt R. Hosking[2] genaue Messungen der Dichte, spez. Leitf. und inneren Reibung von zehn versch. konz. Lsgg. von Li Cl zwischen 0° und 100° (teilweise bis — 15,2°) mit. Er findet u. a., daß die Fluidität rascher als die Leitf. zunimmt; während sich erstere in dem Intervall von 0 bis 100 versechsfacht, steigt letztere nur bis auf etwa den fünffachen Wert an. Fluidität und Leitf. sind beide proportional der ersten Potenz der Temp., falls man letztere von einem für alle Lsgg. identischen Temp-punkte — 48,1° mißt, der also niedriger liegt als die von Kohlrausch berechnete Konvergenztemp. (s. vor. Ref.).

Fig. 38.

Die Resultate der Arbeit von A. E. Dunstan[3] „Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen", welcher sich zur Messung der Reibungskonstt. des von Ostwald empfohlenen App. bediente (Temp. 25°), sind an der Hand der Fig. 38

1) Vgl. hierzu die Dissert. Kunz, Zürich 1902.

2) Phil. Mag. (6) 7. 469.

3) Z. physik. Chem. 49. 590.

und 39 ohne weiteres verständlich. Von monomol. Gemischen wurden nur Äthylacetat-Benzol untersucht. Die nicht monomol. Fl-gemische kann man mit Vf. in drei Gruppen einteilen:

1. Kurven nahezu normal: $C_2H_5OH — CS_2$, $C_2H_5OH — C_2H_5SH$, $C_2H_5OH — CH_3COCH_3$.
2. Kurven mit Minimum: $C_6H_6 — C_2H_5OH$, $C_2H_5OH — C_6H_5CHO$.
3. Kurven mit Maximum: $C_2H_5OH — H_2O$, $CH_3OH — H_2O$, $C_2H_4O_2 — H_2O$.

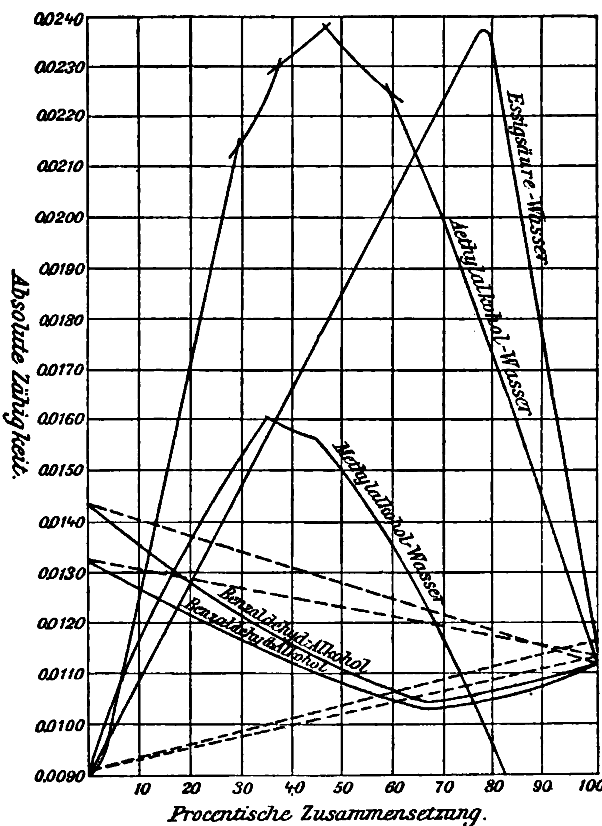


Fig. 39.

Vf. summiert seine Ergebnisse wie folgt: Wäss. Lsgg. zeigen anomale Verhältnisse, die anscheinend stets auftreten, so oft Stoffe mit ausgeprägten chem. Affinitäten in Frage kommen. In vielen Fällen sind bestimmte Komplexe auch durch andere Eigenschaften gekennzeichnet worden, so entspricht die größte Dichte von Gemengen von Essigsäure und Wasser der größten Viskosität. Anomalien sind immer in der Nähe von Punkten gefunden worden, die einer bestimmten mol. Zus. des Gemisches entsprechen. Als Grund für das Auftreten eines Minimums in der Reibungskurve vermutet Wagner[1] die Verminderung der Konz. des Lsg-mittels. Für das Gemisch $C_6H_5CHO — C_2H_5OH$ ist diese Erklärung nicht ausreichend, da der Alkohol durch eine Fl. von größerer Reibung verd. wird. Stoffe, die die OH-Gruppe enthalten, und deshalb möglicherweise nicht

1) Z. physik. Chem. **46**. 867; Jahrb. **10**. 193.

monomol. sind, haben größere Reibung als monomol. Fll. Vf. ist der Ansicht, daß jede Steigerung der inneren Reibung durch die Bildung hochmol. Komplexe bedingt ist.

In seinen physikalisch-chemischen Untersuchungen in der Amidgruppe teilt Ch. E. Fawsitt[1] Zahlen über die Zähigkeit wässeriger Lösungen von Säureamiden mit. Rudorff[2] glaubte, bei wäss. Harnstofflsg. eine negative Zähigkeit gefunden zu haben, wonach die Zähigkeit der Lsg. kleiner sein sollte, als die des Wassers. Nach Fawsitt ist dies jedoch nicht der Fall. Die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konz. der Lsg. wird mit Hilfe der Arrheniusschen Formel

$$\eta_x = A^x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

ausgedrückt, wo η_x die Zähigkeit der Lsg. von der Konz. x ist. A ist eine Konst., die Zähigkeit des H_2O wird 1 gesetzt.

Die speziell von Rudorff u. a. benutzte Formel

$$\eta_x = 1 + ax \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

stellt einen spez. Fall der Formel (1) dar, falls a und x sehr klein werden, denn 1. kann man in folgender Reihe entw.:

$$\eta_x = 1 + Ax + \frac{A^2x^2}{2!} + \frac{A^3x^3}{3!} + \dots$$

Wird $\log A = a$ gesetzt:

$$\eta_x = 1 + ax + \frac{a^2x^2}{2!} + \frac{a^3x^3}{3!} + \dots$$

Letztere Formel wurde zur Berechnung der Reibungswerte benutzt:

Harnstoff:			Acetamid:		
Konz.	η beob.	η ber.	Konz.	η beob.	η ber.
0,1	1,005	1,005	0,125	1,013	1,014
0,25	1,012	1,011	0,25	1,028	1,028
1	1,045	1,045	1	1,117	1,118
2	1,080	1,092	2	1,250	1,250

Sodann werden Leitf-messungen von Harnstofflsgg. mit Zusätzen von HCl, NaOH und KCl sowie Reibungskonstt. von letzterer Lsg. mitgeteilt. Die mol. Leitf. einer 0,5 n. KCl-Lsg. ändert sich durch Harnstoffzusatz annähernd linear mit der Konz. des letzteren und zwar nimmt die Leitf. ab; dies rührt von der vermehrten Reibung her, denn die Reibung des KCl wächst durch den Zusatz der Nichtelektrolyte und zwar ist diese Größe ebenfalls annähernd der Konz. des Zusatzes direkt proportional.

In einer Notiz[3]: Über die innere Reibung von Lösungen bemerkt Rudorff, daß der Mangel an Übereinstimmung zwischen

1) Z. physik. Chem. **48**. 585.

2) Ib. **48**. 257; Jahrb. **10**. 194.

3) Z. Elch. **10**. 473.

den Werten von Fawsitt und seinen eigenen durch die angewendete Versuchsanordnung zu erklären ist. Rudorff hatte bei seinen Messungen statt einer geraden eine spiralförmige Kapillare benutzt, weshalb wohl seine Zahlen mit denen anderer Autoren nicht vergleichbar und mit einem systematischen Fehler behaftet sein dürften.

Von den bemerkenswerten Versuchen, die Blanchard[1] in seiner Abhandlung Viskosität von Lösungen in Beziehung zur Konstitution der gelösten Substanz mitteilt, seien diejenigen über die Viskosität von Lsgg. einiger Metallammoniake registriert. Wird zu der Lsg. eines Salzes, das ein Ammoniakat bildet, $AgNO_3$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, NH_3 hinzugesetzt, so findet Abnahme der inneren Reibung statt, bis die zur Bildung des Ammoniakats nötige Menge NH_3 verbraucht ist, nachher steigt die Viskosität wieder und nahezu in gleichem Maße wie bei rein wäss. Lsg., so daß aus dem Verlauf der Viskositätskurve auf die Zus. des Ammoniakats geschlossen werden kann.

K. Beck[2] hat in seiner interessanten Arbeit Innere Reibung von Flüssigkeiten jene physik. Konst. zur Erforschung von Konstitutionsfragen bei org.-chem. Verbb. mit Erfolg herangezogen. Im zweiten Teile der Untersuchung wurden die inneren Reibungen bei der Schmelztemp. miteinander mischbarer Verbb. und zunächst von Mischungen je zweier Glieder der isomorphen Reihe: Dibenzyl, Stilben, Benzylanilin, Benzalanilin und Azobenzol untersucht.

Die Reibungskurve (η: Zus. des binären Gemisches) schließt sich streng der Schmelzpunktskurve an, so daß einerseits in den Fällen, wo Schmelztemp. und die berechnete Mischungstemp. zusammenfallen, auch die η-Werte linear verlaufen, andererseits einem Minimum der Schmelzpunktskurve ein Maximum der Reibungskurve entspricht. Ferner gab die Untersuchung der Reibung Aufschluß über das Verhalten von Mischkristallen optischer Antipoden sowie von Racemkörpern beim Schmelzfluß: so zerfallen die racemischen Verbb. Traubensäure- und Diacetyltraubensäuredimethylester beim Schmelzen in ein flüssiges Gemenge der optischen Antipoden. Eine neuerdings aufgefundene Isomerie bei den α-Oximen (welche in zwei durch den Schmelzpunkt unterschiedenen Formen auftreten)[3] wurde auf Grund von Reibungsversuchen so gedeutet, daß die α-Oxime in zwei monotropen Formen auftreten. Auf die im ersten Teil der Arbeit ausführlich beschriebene

1) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1315.
2) Z. physik. Chem. **48**. 641.
3) Lommel, Dissert. Leipzig 1902.

Methode, die Reibungskonst. des lebenden Blutes exakt zu bestimmen, eine für medizinische Zwecke wichtige Aufgabe, muß hiermit verwiesen werden.

J. Thovert[1] untersucht die „Beziehung zwischen Diffusion und Viskosität". Es wurde einerseits die Diff-konst. einer 1proz. Phenollsg. gegen reines Lsg-mittel (Äther, S_2C, $CHCl_3$, C_2H_5OH, H_2O usw.), andererseits die Viskosität der Fll. bestimmt und gefunden, daß die Diff-gschw. der Viskosität umgekehrt proportional ist. Wie schon früher gefunden, ist die Änderung der Diff-gschw. mit der Temp. ungefähr gleich derjenigen der Viskosität mit der Temp. Die Arbeit enthält nichts wesentlich Neues; dasselbe Problem ist schon früher von Abegg und Bose[2] sowie Sackur[3] behandelt, wie Bose[4] in einer Erwiderung auf die Thovertsche Abhandlung feststellt.

Die wichtige Untersuchung von L. W. Öholm[5] „Über die Hydrodiffusion der Elektrolyte" soll später besprochen werden.

Die Untersuchung U. Grassis[6] „Diffusion eines Elektrolyten in Gegenwart eines anderen mit einem gemeinschaftlichen Ion" ist eine Erweiterung der früher besprochenen Theorie von Abegg und Bose.[7]

E. L. Nichols u. E. Merrit[8] (Der Einfluß des Lichts auf Absorption und elektrische Leitfähigkeit fluoreszierender Lösungen) haben experimentell die Frage untersucht, ob die Leitf. einer fluoreszierenden Lsg. sich ändert, wenn die Fluoreszenz erregt wird. Die Tatsache, daß die Absorptionskraft einer Fl. durch Fluoreszenz geändert wird (Burke[9]), glauben die Vff. durch eine Diss. infolge Belichtung erklären zu müssen und sind hierdurch zu der obigen Untersuchung veranlaßt. Es wurden Leitff. von alkoholischen Lsgg. fluoreszierender Stoffe untersucht, wenn diese durch Bogenlicht belichtet wurden, wobei auf genaue Temp-konstt. geachtet wurde. Tatsächlich wurden Wid-änderungen beobachtet, wenn die auf die Lsgg. fallenden Strahlen Fluoreszenz erregen konnten und der größten Wid-änderung entsprach auch ein Maximum in der Fluoreszenz. Die beobachteten Änderungen waren bei Eosin ca. 1,1 %, bei Fluoresceïn 0,11 %, Cyanin 0,59 %; bei Fuchsin war keine deutliche Widänderung zu beobachten.

---

1) C. r. **138**. 481.
2) Z. physik. Chem. **30**. 545.
3) Ib. **38**. 129.
4) C. r. **139**. 727.
5) Z. physik. Chem. **50**. 308.
6) Gaz. chim. **24**. II, 229.
7) s. a. Jahrb. **6**. 24, 143.
8) Phys. Rev. **18**. 447.
9) Phil. Trans. **191**.87 (1898).

Leitfähigkeitsmessungen.

Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen. — Um zu entscheiden, ob Radiumsalze als Elektrolyte, sei es infolge des hohen Mol-gewichts, sei es infolge ihrer Radioaktivität besondere Eigenschaften zeigen, haben F. Kohlrausch und F. Henning[1] das Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid bestimmt, jedoch nichts Anomales gefunden. Die folgende Tabelle gibt die Äqu-Leitff. $\varLambda$ unter Annahme der Formel $RaBr_2$, $2H_2O$ für das kristallisierte Salz und des Atomgewichts 225 (Curie) bei 18° sowie den nach der Formel $\alpha = \left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$ berechneten Temp-koeffizient.

Grammäqu. Liter	$\varLambda$	α	Grammäqu. Liter	$\varLambda$
0,0490	99,9	0,0221	*0,000712	120,1
0,01714	106,6		0,000305	121,7
0,00842	110,7		0,0000875	123,6
0,001361	117,8	0,0225		

* Anderes Präparat, vorher entwässert.

Das Leitf-gefälle ist dem der Erdalkalimetallsalze ähnlich (siehe weiter unten), merkliche Hydrolyse ist nicht vorhanden. Bei Anwendung blanker Pt-Elektroden war keine zeitliche Änderung der Leitf. zu konstatieren.

Aus obigen Zahlen folgt $\varLambda_0 = 125$ und es berechnet sich für die Ionenbew. des $Ra/_2$: 57,4, ein Wert, der sich denen für $^1/_2$Ca, $^1/_2$Sr, $^1/_2$Ba gut anschließt. Legt man das von Runge-Precht befürwortete Atomgewicht 258 zugrunde, so vergrößern sich die Äqu-Leitff. der Tabelle im Verhältnis 1,078 und es wird $\varLambda_0 = 135$, $l_{Ra} = 67$; das Ra würde dann in die Gruppe der beweglichsten Metallionen hineinrücken. Ein nennenswerter Gehalt an Ba, wodurch sich die $\varLambda$-Werte verkleinern würden, war nicht anwesend.

Die ausgedehnte Untersuchung: Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen von F. Kohlrausch und E. Grüneisen[2] ist eine Fortsetzung früherer Messungen[3] und beschäftigt sich mit den Salzen $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4, Li_2SO_4, $K_2C_2O_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaSO_4$, $CuSO_4$, $CaCrO_4$, $MgCrO_4$.

1. Salze aus einwertigen mit zweiwertigen Ionen.

Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Versuchsergebnisse sind nach einer Formel berechnet, welche nach den früheren Mit-

1) Phys. Ges. **6**. Nr. 5.
2) Ber. d. k. preuß. Akad. d. Wiss. **40**. 1215.
3) Ib. **1899**. 665, **1900**. 1602, **1902**. 581.

teilungen auf binäre Salze mit sehr gutem Erfolg verwendbar war, nämlich

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c m^{1/2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

wo Λ die zur Konz. *mg*-Äqu./Liter gehörige Äqu-Leitf., c, p und Λ_0 Konstt. des Salzes bedeuten (Λ_0 stellt die Leitf. bei der Verd. ∞ dar). Die Tabelle enthält ferner die Konstt. A und B, welche entstehen, wenn man obige Gleichung auf die Formen bringt:

$$A\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^p \cdot m^{1/2} = \Lambda_0 - \Lambda, \text{ oder: } \frac{1 - \Lambda/\Lambda_0}{(\Lambda/\Lambda_0)^p} = B \cdot m^{1/2}$$

Die Zahlen sind durchwegs größer als bei den Elektrolyten mit einwertigen Ionen. Die Formel befriedigt in den Konzz. 0,0005 bis 0,1, häufig auch bis 0,2; bei stärkeren Verdd. zeigen sich jedoch häufig Abweichungen, die beobachteten Leitff. werden durchwegs kleiner als die berechneten.

Tabelle 1.[1]

m g-Äqu./Liter	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$
0,0001		115,32 — 46	111,74 — 18	115,17 — 46	111,91 — 15
0,0002		114,65 — 32	111,07 — 13	114,55 — 34	111,19 — 15
0,0005	117,01 — 13	113,30 — 12	109,76 — 06	113,34 — 12	109,93 — 05
0,001	115,60 + 01	111,72 — 02	108,31 — 02	111,96 — 02	108,49 — 01
0,002		109,50 + 03	106,35 + 01	110,07 + 02	106,54 ±
0,005		105,29 + 01	102,74 + 03	106,70 + 04	103,07 + 05
0,01	106,67 + 08	100,96 — 05	99,04 — 04	103,37 — 01	99,53 ±
0,02	102,53 + 01	95,66 + 02	94,52 — 05	99,38 — 09	95,18 — 06
0,05	96,04 — 15	86,81 + 02	87,30 + 02	93,29 — 10	88,41 + 01
0,1	90,78 — 08	78,94 + 05	80,93 + 09	88,19 ±	82,48 + 06
0,2	85,18 + 07	70,18 — 05	73,80 — 01	82,79 + 15	75,94 + 02
0,5	77,29	56,60	62,72	74,92	65,70
1	70,14		52,07	67,54	55,86
$\Lambda_0 =$	121,40	117,75	113,70	117,50	113,85
$p =$	2,66	1,251	1,68	2,65	1,935
$1000 \cdot c =$	0,5983	520,44	64,84	0,6481	19,50
$A =$	209,39	202,83	184,30	178,27	185,79
$B =$	1,7247	1,7226	1,6209	1,6845	1,6319

1) Bezüglich verd. Lsgg. wurden einige Beobachtungsreihen ($BaCl_2$, Li_2SO_4) vereinfacht, weil die Formel früher eine so vollkommene Übereinstimmung gezeigt hatte, daß man ihre Ergebnisse mit den Beobachtungen identifizieren konnte, ja sie bei den unvermeidlichen Fehlerquellen in den größten Verdd. den beobachteten Werten vorzog. Diese Kürzung ist indessen aus einigen von Vff. angeführten Gründen hier nicht als zweckmäßig zu erachten.

$\frac{m \text{ g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	$MgCl_2$	$Pb(NO_3)_2$	K_2SO_4	Li_2SO_4	$K_2C_2O_4$
0,0001	109,43 — 20	120,73 — 21	130,76 — 43		125,16 (—131)
0,0002	108,87 — 11	119,94 — 06	130,08 — 26		124,90 (— 79)
0,0005	107,68 — 02	118,08 — 09	128.57 — 11	97,86 — 09	123,89 (— 30)
0,001	106,35 + 02	116,13 — 04	126,93 + 04	96,42 ±	122,52 — 07
0,002	104,52 ±	113,54 + 07			120,53 + 07
0,005	101,30 — 02	108,68 + 18	120,29 + 17		116,80 + 16
0,01	98,14 — 05	103,55 + 14	115,84 + 03	86.85 + 01	112,89 + 02
0,02	94,33 — 08	97,01 — 02	110,38 — 17	82,18 — 02	108,13 — 15
0,05	88,47 + 01	86,38 — 17	101,93 — 22	74,69 — 01	100,83 — 15
0,1	83,42 + 08	77,27 — 01	94,91 + 06	68,16 + 02	94,84 + 17
0,2	77,84 + 02	67,36 + 12	87,76	61,05 — 01	86,62 + 74
0,5	69,50	53,21	78,48	50,52	
1	61,45	42,02	71,59	41,35	73,66
$\Lambda_0 =$	111,40	123,30	133,50	101,98	128,5
$p =$	2,430	1,0730	1,85	1,429	2,15
$1000 \cdot c =$	1,9067	1371,1	26,9	256,76	6,04
$A =$	179,56	240,25	230,09	190,41	206,62
$B =$	1,6118	1,9485	1,7235	1,8672	1,6079

Aus den Werten Λ_0 leiten sich folgende Ionenbeww. für die zweiwertigen Ionen ab:

$^1/_2 Ba$	$^1/_2 Sr$	$^1/_2 Ca$	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Pb$	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 C_2O_4$
55,94	51,92	52,06	46,1	61,5	68,69	63,8

Auffällig ist der hohe Wert für Pb; (der nach Ansicht des Ref. doch vielleicht auf geringe Hydrolyse zurückzuführen ist).

2. Elektrolyte aus zwei zweiwertigen Ionen.

Die Beobachtungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle 2.

$\frac{m \text{ g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$	$CaCrO_4$	MgC_2O_4
0,0001	109,90 —04	109,53 —02	109,84 —04	109,95 —08	(106,2)	94,5
0,0002	108,07 +05	107,46 +04	107,60 +05	107,90 +06	(109,4)	87,0
0,0005	104,21 +01	103,16 —01	102,93 —01	103,56 +06	(109,5)	74,5
0,001	99,89 —02	98,39 —01	97,72 —02	98,56 —06	106,9	63,4
0,002	94,14 (+32)	92,05 (+41)	90,92 (+54)	91,94 (+23)	102,1	51,4
0,005	84,53	81,76	79,70	80,98	93,12	38,2
0,01	76,21	72,76	70,34	71,74	85,03	29,6
0,02	67,68	63,73	60,95	62,40	76,56	23,0
0,05	56,92	52,68	49,60	51,16	65,93	16,4
0,1	49,68	45,34	42,21	43,85	58,77	12,7
0,2	43,19	39,08	35,89	37,66	52,53	10,0
0,5			28,74		45,03	
1	28,91	26,21	23,58	25,77	38,98	

Die im Falle der zwei- und einwertigen Salze für ein größeres Konz-bereich gültige Formel versagt hier im Falle der zwei- und zweiwertigen Elektrolyte; Λ_0 ist nicht so berechenbar.

3. Ableitung von Λ_0 aus dem Quadratwurzelgesetz.

Kohlrausch und Maltby[1] haben früher beobachtet, daß bei den Chloriden und Nitraten der Alkalimetalle der erste Teil ihrer Kurven einer einfachen Beziehung folgt (Quadratwurzelgesetz), nämlich:

$$\Lambda_0 - \Lambda = P \cdot m^{1/2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Formel läßt sich nun, wie Vff. zeigen, nicht nur im Falle der zwei- und ein-, sondern auch der zwei- und zweiwertigen Elektrolyte anwenden; die in Tabelle 2 in Klammern gesetzten Zahlen geben die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung an.

„Gemeinschaftlich für alle drei Gruppen bleibt also der empirische Satz bestehen: der Gang des Leitv. stimmt in großer Verd. mit der Annahme, daß der Abfall des Äqu-Leitv. von seinem in H_2O geltenden größten Grenzwerte der Quadratwurzel aus der Konz. proportional ist."

Die Λ_0- und P-Werte für die betrachteten Salze sind folgende:

	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	$MgCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
Λ_0	120,42	117,00	113,32	116,67	113,47	110,88	122,88
P	152,53	166,77	158,88	148,67	158,41	142,63	212,68

	K_2SO_4	Li_2SO_4	$K_2C_2O_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$
Λ_0	132,55	101,34	114,58	114,58	114,71	115,49	115,30
P	177,44	155,78	464,10	464,10	515,92	561,41	527,53

Wie aus den Vorzeichen der Fehler in Tab. 1 vorauszusehen war, sind die jetzigen Λ_0 kleiner als die aus der ersten Formel abgeleiteten und zwar durchschnittlich um $1/2\,\%$.

Der Koeffizient P, der das Gefälle von Λ mit wachsender Konz. darstellt, ist bei den Nitraten größer als bei den Chloriden.

4. Die Ionenbeww. im Wasser.

Die früher für K, Li, Cl und NO_3 aufgestellten Beww. sind nach Formel 1 abgeleitet, unterscheiden sich aber so wenig von den nach Formel 2, daß sie mit den zulelzt erhaltenen Λ_0-Werten kombiniert werden können; dadurch erhält man folgende Ionenbeww. (bei 18°):

$1/2$ Ba	$1/2$ Sr	$1/2$ Ca	$1/2$ Mg	$1/2$ Zn	$1/2$ Cd
55,10	51,54	51,46	45,94	46,57	47,35

$1/2$ Cu	$1/2$ Pb	$1/2\,SO_4$	$1/2\,C_2O_4$	$1/2\,CrO_4$
47,16	61,10	68,14	62,6	(72)

1) Wissenschaftl. Abh. d. Reichsanstalt 3. 219.

Macht man nun die Probe auf das Gesetz der unabhängigen Bew., so fällt diese weniger günstig aus als früher (besonders bei $MgSO_4$).

Die Beww. der zweiwertigen Ionen unterliegen also noch einer gewissen Unsicherheit, da die Extrapolation auf Λ_0 wegen des großen Leitf-gefälles hier schwieriger ist als bei binären Elektrolyten; hierzu kommt noch, daß bei den Salzen zweiwertiger Ionen eine wenn auch geringe Hydrolyse wahrscheinlicher ist (z. B. wohl bei Pb) als bei Salzen einwertiger Metallionen.

Ferner hat F. Kohlrausch im Verein mit F. Mylius[1] wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats sehr eingehend untersucht und ist dabei zu interessanten Ergebnissen gelangt.

1. Sehr auffällig sind die hartnäckigen Übersättigungserscheinungen. Wird $Mg(OH)_2$ in eine Oxalsäurelsg. bis zur Sättigung eingetragen und die filtrierte Lsg. mit einigen Tropfen Oxalsäure neutralisiert, so erhält man eine Lsg., die bis ca. 10 % MgC_2O_4 enthält, dies bedeutet, da die Lsl. des stabilen Salzes $MgC_2O_4\,2H_2O$ 0,0033 g Äqu/Liter beträgt (= $^1/_{30}$ %), eine 300malige Übersättigung. Bei einer solchen Lsg. stellt sich der Zustand der normalen Sättigung äußerst langsam ein, wie an der Hand folgender Tabelle ersichtlich ist. Die übersättigte Lsg. befand sich in einem Wid-fläschchen und wurde von Zeit zu Zeit gemessen.

Zeit . .	0^h	10^h	13^h	22^h	$25,6^h$ (0°)	$35,4^h$	$37,1^h$	46^h
Konz. .	0,209	0,132	0,104	0,057	0,046	0,0363	0,0338	0,0255
Zeit . .	46^h(30°)	$47,6^h$	$48,5^h$(34°)	$50,7^h$	57^h	100^h	200^h	300^h
Konz. .	0,0255	0,0229	0,0225	0,0169	0,0154	0,0107	0,0080	0,0077

Kühlen verzögert, Erwärmen und in geringerem Grade auch Schütteln beschleunigt das Ausfällen.

2. Das Leitvermögen ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Als Grenzwert $\Lambda_0 = 110$ ist die Summe der Ionenbeww. gesetzt; aus den Zahlen ist ersichtlich, daß merkliche Hydrolyse nicht vorhanden.

$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	Λ_{18}	$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	Λ_{18}	$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	Λ_{18}
0	(110)	0,000620	71,1	0,00535	37,17
0,0000266	102,4	0,001239	59,7	0,01338	26,60
0,0000528	99,3	0,001438	57,0	0,03347	18,88
0,000155	89,9	0,002140	50,6	0,0837	13,54
0,000310	81,4	0,00248	48,6	0,2093	9,89
0,000528	73,8	0,00495	38,6		

Überraschend ist das außerordentliche Leitf-gefälle im Vergleich mit KCl, K_2SO_4, $K_2C_2O_4$, $MgCl_2$ und $MgSO_4$, das besonders durch die

1) Berl. Akad. **1904.** 1223.

graphische Darst. (Fig. 40) deutlich wird. Auch in den sehr kleinen Werten von Λ/Λ_0 tritt die Sonderstellung des MgC_2O_4 hervor.

3. Auch der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens um 18° zeigt eine Abnormität; es ist eine gewöhnliche Erscheinung, daß der Temp-einfluß auf eine elektrolytische Lsg. mit wachsender Konz. zunächst sinkt[1], aber auch in dieser Eigenschaft übertrifft MgC_2O_4 alles Bekannte. Für $\alpha = \left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$ wurde gefunden:

für 0,00015	0,0005	0,0025	0,033	norm. Lsg.
$\alpha =$ 0,0236	0,0228	0,0208	0,0203	

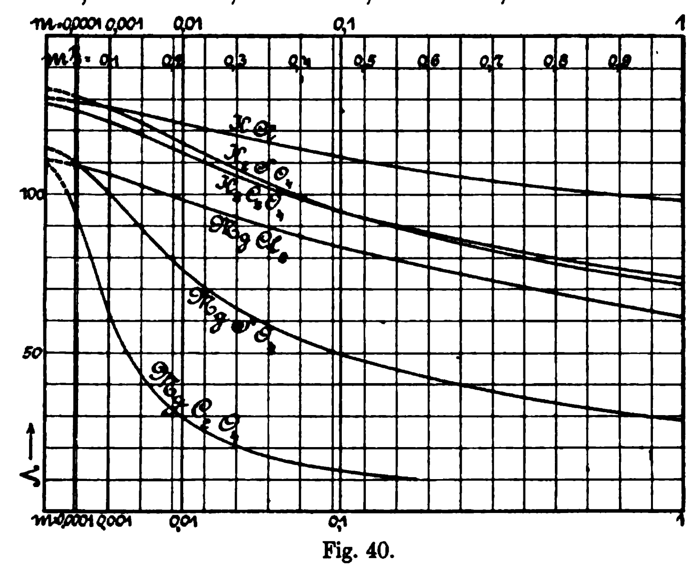


Fig. 40.

Als Grenzwert für unendliche Verd. berechnet sich[2] 0,0242; selbst die 0,00015 norm. Lsg. ist hiervon noch weit entfernt, während andere Salze schon bei 0,001 n. den Grenzwert merklich erreichen.[3] Zwischen letzten beiden Zahlen wird ein Minimum liegen.

Auch bei anderen Oxalaten, z. B. BaC_2O_4, verschwinden die Übersättigungserscheinungen in der Lsg. nur langsam; vielleicht hängt dieses mit der Fähigkeit der Oxalate zusammen, polymere Moleküle zu bilden.

R. G. von Name[4] hat in der Abhandlung Über die Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid mittels der von Böttger an-

1) Kohlrausch u. Grotian, Pogg. Ann. **154**. 224; Wied. Ann. **6**. Taf. 1 u. 2.
2) Sitzungsber. Berlin **1901**. 1030.
3) Ib. **1901**. 1027.
4) Z. anorg. Chem. **39**. 108.

gegebenen Anordnung die Leitf. dieser äußerst slsl. Salze gemessen. Bei der Ausführung der Messung ist darauf zu achten, daß sich zwischen den Elektroden keine Teilchen des schwarzen Sulfids befinden, da dieses eine beträchtliche Eigenleitf. besitzt. Beide Lsgg. nehmen mit der Zeit an Leitf. zu, was anscheinend nicht allein durch die Lsl. des Glases bedingt wird. Als wahrscheinlicher Wert für beide Sulfide ergibt sich $\varkappa_{25} = 0{,}01 - 0{,}02 \times 10^{-6}$.

Leitfähigkeitsmessungen in nichtwässerigen Lösungen. — Es seien zunächst die von Jones[1] und seinen Schülern ausgeführten Messungen an Elektrolyten in wässerig-alkoholischen Lösungen erwähnt, welche mit den Untersuchungen des genannten Forschers über den Zustand der Salze in Lsgg. (Hydrate) in Beziehung stehen (s. auch S. 271).

In ihrer Arbeit Leitfähigkeit von Elektrolyten in Wasser, Methyl- und Äthyl-Alkohol sowie deren Gemischen, Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Viskosität[2] setzen H. C. Jones und Carrol frühere Untersuchungen über den gleichen Gegenstand fort. Es werden zunächst die mol. Leitff. von CdJ_2, NaJ, $Ca(NO_3)_2$ in Gemischen von H_2O mit CH_3OH und C_2H_5OH bei 0° und 25° bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten. (n-% ist so zu verstehen, daß n-ccm Alkohol auf 100 ccm verd. werden.)

Leitf. von CdJ_2 bei 0° (in $H_2O - CH_3OH$).

v	0%	25%	50%	75%	100% CH_3OH
16	31,16	14,57	9,96	8,94	10,96
32	40,07	17,68	11,23	9,71	11,55
64	51,93	22,68	14,21	11,28	12,66
128	68,53	31,09	18,92	14,37	13,69
256	76,54	35,36	21,58	18,58	17,62

Leitf. von CdJ_2 bei 25° (in $H_2O - CH_3OH$).

v	0%	25%	50%	75%	100% CH_3OH
16	62,86	33,83	20,82	15,78	13,39
32	81,82	42,10	24,21	17,08	14,51
64	104,77	55,02	31,25	20,08	14,83
128	130,24	70,22	41,61	25,68	16,82
256	155,55	87,31	51,40	33,52	20,01

Wie besonders aus der graphischen Darst. ersichtlich, zeigt die Kurve Leitf.: % Alkohol bei 25° kein Minimum, wohl aber tritt dieses

1) Am. Chem. J. **32**. 521.
2) H. C. Jones u. Lindsay, Am. Chem. J. **28**. 329; Jahrb. **9**. 216.

Minimum bei 0° und den Verdd. 16, 32 und 64 in 75 % CH_3OH enthaltenden Lsgg. deutlich auf.

Versuche mit CdJ_2 in C_2H_5OH — H_2O-Gemischen ließen kein Minimum erkennen.

Leitf. von NaJ in CH_3OH — H_2O-Gemischen bei 0°.

v	0 %	25 %	50 %	75 %	100 % CH_3OH
32	57,46	33,63	27,91	31,70	51,09
64	59,37	34,68	28,73	33,08	55,95
128	60,71	35,63	29,04	34,16	58,89
256	62,35	36,73	30,32	34,72	61,02
512	64,28	37,83	32,08	35,00	62,56

Leitf. von NaJ in CH_3OH — H_2O-Gemischen bei 25°.

v	0 %	25 %	50 %	75 %	100 % CH_3OH
32	106,0	70,62	57,18	56,50	72,03
64	109,35	72,77	58,30	59,47	77,63
128	112,44	73,78	59,16	61,49	82,76
256	115,49	74,33	60,87	62,74	86,19
512	118,08	74,98	61,62	63,77	88,27

NaJ zeigt somit bei allen Verdd. in CH_3OH—H_2O-Gemischen charakteristische Minima, die bei 0° ausgeprägter sind als bei 25° (s. die umstehende Kurve, Fig. 41).

In ähnlicher Weise wurden wäss. alkoholische Lsgg. von $Ca(NO_3)_2$ untersucht. Die Leitff. nehmen hier mit steigendem Alkoholgehalt stetig ab, ohne daß irgendwo ein Minimum zu beobachten war.

Die mol. Leitf. von HCl in 50proz. CH_3OH nimmt mit wachsender Verd. ab, bei 69,8proz. CH_3OH war unter gleichen Bedingungen zuerst eine Zunahme, dann eine Abnahme der Λ-Werte zu konstatieren, während sich 90- und 100proz. alkoholische Lsgg. normal verhielten, d. h. mit wachsendem v auch eine Zunahme von Λ ergaben.

Zwei Kurven mit dem charakteristischen Minimum sind umstehend gezeichnet (Fig. 42).

Ähnliche, doch wegen der Eigenleitf. des Lsg-mittels weit kompliziertere Verhältnisse boten die Lsgg. von Natriumacetat in H_2O-CH_3CO_2H-Gemischen.

Auffällig ist weiter, daß dem 50proz. Methylalkohol eine sehr hohe diss. Kraft zukommt. Wie bei versch. Salzen, KJ, NaJ, NH_4Br, $LiNO_3$ u. a. konstatiert wurde, erreicht deren Leitf. in 50proz. CH_3OH schon bei niederen Verdd. ihren konst. Grenzwert; der Diss-Grad ist größer als in reinem H_2O oder reinem CH_3OH, wie an dem Beispiel des KJ (bei 25°) gezeigt werden soll.

v	H_2O α	50proz. CH_3OH α	CH_3OH α
16	0,873	0,880	0,697
32	0,900	0,912	0,762
128	0,931	0,956	0,868
1024	0,989	1,00	0,954

Nimmt man zufolge der Hypothese von Dutoit und Aston[1] an, daß der Diss-grad proportional dem Assoziationsfaktor des Lsg-mittels ist, so berechnet sich dieser für den 50proz. CH_3OH zu 3,96, während er für H_2O 3,68 ist. Vff. glauben, daß der 50proz. CH_3OH das Hydrat $CH_3OH \cdot 3\,H_2O$ enthält und dieses eine besonders große diss. Kraft besitzt.

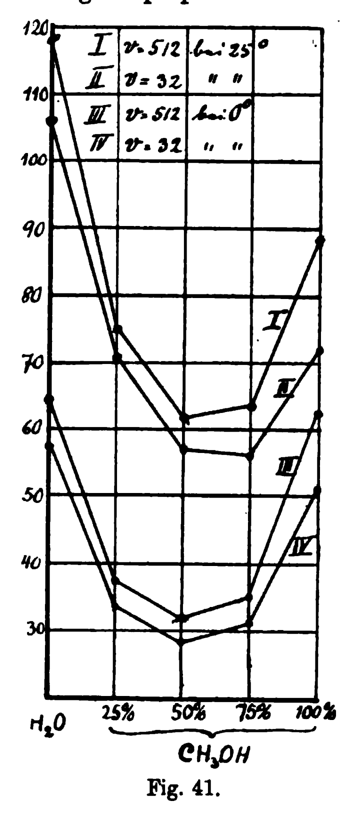


Fig. 41.

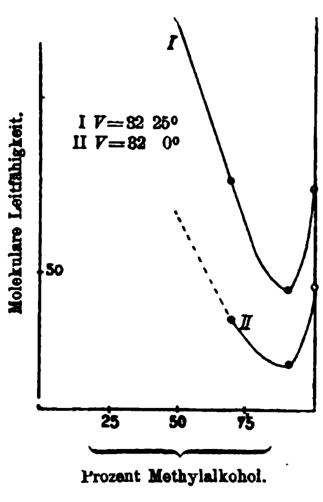


Fig. 42.

Was die Ursache der häufig beobachteten Minima der Leitf. von Salzen in Gemischen betrifft, so hängt dieses nach der Ansicht der Vff. mit der Änderung der Viskosität des Mediums zusammen. Nach Beobachtungen von Pagliani und Battelli[2], Traube[3] u. A. haben Vff. die Viskositäten von Alkohol-Wassergemischen für versch. Tempp. berechnet und gefunden, daß die Kurven Viskosität : % Alkohol ein Maximum aufweisen. Die Gemische, bei denen das

1) C. r. **125**. 240.

2) Atti di R. Acad. dello Sc. d. Torino **20**. 607.

3) Berl. Ber. **19**. 871.

Leitf-minimum gefunden, besitzen nun annähernd dieselbe Zus. wie die Gemische, welche dem Maximum der Viskositätskurve (oder damit gleichbedeutend dem Minimum der Fluiditätskurve) entsprechen. „Das Leitf-minimum ist daher vornehmlich bedingt durch die Abnahme der Fluidität und infolgedessen der Ionenbew., die die Vermischung eines Lsg-mittels mit einem anderen im Gefolge hat."

Eine weitere Stütze für diese Ansicht ist ferner der Umstand daß beide Minima besonders bei niederen Tempp. ausgebildet sind. Ferner wurden die relativen Abweichungen von den nach der Mischungsregel berechneten Werten der Fluidität sowie der Leitf. und den tatsächlich beobachteten Werten ($\Delta\varphi$ bezw. $\Delta\mu$) dargestellt. Würden die Änderungen in beiden Fällen gleich sein, so sollte $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu}{\Delta\varphi}$ null sein; tatsächlich ist diese Größe aber immer positiv und schwankt bei den versch. Elektrolyten zwischen 0,2 und 0,4.

Weiter wird der Temp-einfluß auf Viskosität und Leitf. dargelegt. Bei C_2H_5OH—H_2O-Gemischen sind die Temp-koeffizienten der Leitf. und Fluidität für KJ in 65 proz. Mischung, für die anderen Salze in 50 proz. Mischung annähernd gleich groß. Aus folgender Tabelle wird dieses ersichtlich:

	0 %	25 %	50 %	75 %	100 % C_2H_5OH
φ 0°	55,39	22,8	14,15	25,6	55,5
φ 25°	112,00	60,7	41,77	55,1	85,88
$\frac{1}{\varphi_{25}} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta t}$	0,0249	0,0250	0,0264	0,0216	0,0142
$\frac{1}{\mu_{25}} \cdot \frac{\Delta\mu}{\Delta t}$					
KJ $v = 1024$	0,0172		0,0237		0,0135
$LiNO_3$ $v = 1024$	0,0184		0,0251		0,0138
SrJ_2 $v = 1024$	0,0272		0,0247		0,0199
$Ca(NO_3)_2$ $v = 256$	0,0182	0,0233	0,0245	0,0210	0,0131

Schließlich werden die bisherigen Messungen und Theorien über den Zusammenhang zwischen Leitf. und Viskosität eingehend diskutiert und eine neue Beziehung zwischen beiden Größen aufgestellt: „Die Leitf. (μ) von vergleichbaren, äquivalenten Lsgg. in gewissen Lsg-mitteln (Methyl-, Äthylalkohol, anderen homologen Alkoholen,

Aceton) sind umgekehrt proportional dem Viskositätskoeffizienten der betr. Lsg. (η) und direkt proportional dem Assoziationsfaktor x."

Daher $\frac{\mu_v \eta}{x} = \text{konst.}$ Unter vergleichbaren Lsgg. werden hier wie früher solche verstanden, die in gleichen Molen Lsg-mittel gleiche Mole der Elektrolyte enthalten. Tatsächlich fallen auch die Kurven, welche die Änderung der Leitf. und diejenige der Fluidität mit der Temp. darstellen, meistens ziemlich nahe zusammen, und obiger Ausdruck erweist sich für einige Lsg-mittel bis auf wenige Proz. konst.:

$\frac{\mu_v \cdot \eta}{x}$ für $LiNO_3$ in $CH_3 \cdot OH$

v	0°	25°
128	0,1288	0,1238
256	0,1353	0,1339
512	0,1484	0,1385

$\frac{\mu_v \cdot \eta}{x}$ für $LiNO_3$ in $C_2H_5 \cdot OH$

v	0°	25°
191	0,1239	0,1211
381	0,1368	0,1323
763	0,1500	0,1402

Gleiches gilt für NH_4Br und KJ in CH_3OH und C_2H_5OH, für LiCl in CH_3OH, C_2H_5OH und C_3H_7OH und einige andere Elektrolyte.

In der S. 262 noch zu erwähnenden Arbeit werden von H. C. Jones und H. P. Basset ähnliche Versuche mit Silbernitrat angestellt. Die Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Mol. Leitf. von $AgNO_3$ in H_2O

v	μ_v 0°	μ_v 25°
10	55,72	99,46
20	58,63	105,72
40	63,10	110,22
80	63,16	115,81
160	65,38	119,86
320	69,91	125,08
640	71,05	125,86
1280	70,59	125,35

Mol. Leitf. von $AgNO_3$ in CH_3OH

v	μ_v 0°	μ_v 25°
9,71	7,11	—
19,43	8,90	14,26
38,86	11,35	16,96
77,73	13,10	20,11
155,47	15,13	23,87
310,95	17,04	26,46
621,89	19,43	30,62

Mol. Leitf. von $AgNO_3$ in C_2H_5OH

v	μ_v 0°	μ_v 25°
10	25,96	35,77
20	32,63	44,67
40	39,71	53,42
80	45,28	62,95
160	51,09	70,36
320	56,71	80,17
640	61,42	88,22

Mol. Leitf. von $AgNO_3$ in H_2O—C_2H_5OH-Gemischen bei 25°

v	25 %	50 %	75 % C_2H_5OH
19,43	—	37,87	27,01
38,86	59,70	39,50	30,43
77,73	62,75	42,42	33,65
155,47	63,82	45,15	35,94
310,95	64,87	47,13	39,01
621,89	68,28	49,39	40,14

Die Kurve Leitf.: % C_2H_5OH verläuft ohne Minimum.

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Leitf-kurve bei 0°, während, wie die Fig. 43 u. 44 zeigen, bei den CH_3OH-H_2O-Gemischen sowohl bei 0° als auch bei 25° das charakteristische Minimum erscheint; interessant ist auch hier wieder, daß Temp-erniedrigung das Minimum nach der Seite des höheren Wassergehaltes verschiebt.

Im Anschluß an Überführungsmessungen in alkoholisch-wäss. Lsgg. (v. Hornbostel)[1] hat B. Schapire[2] in seiner Arbeit „Beiträge zur Kenntnis des elektrolytischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen“ sehr genaue Leitf-messungen mitgeteilt, die auf Veranlassung von Jahn ausgeführt sind. Es wurden $^1/_{30}$ bis $^1/_{900}$ n. NaCl in 7,985, 16,180, 20,350, 24,667 und 33,235 proz. C_2H_5OH (10, 20, 25, 30 und 40 vol-proz.) bei 18°, ferner $^1/_{30}$ bis $^1/_{900}$ n. KCl in 16,280, 24,650, 33,265 proz. C_2H_5OH (20, 30, 40 vol-proz.) bei 18° mit 0,1% Genauigkeit gemessen. Die gefundenen Werte wurden in die versch. Interpolations-Formeln eingesetzt:

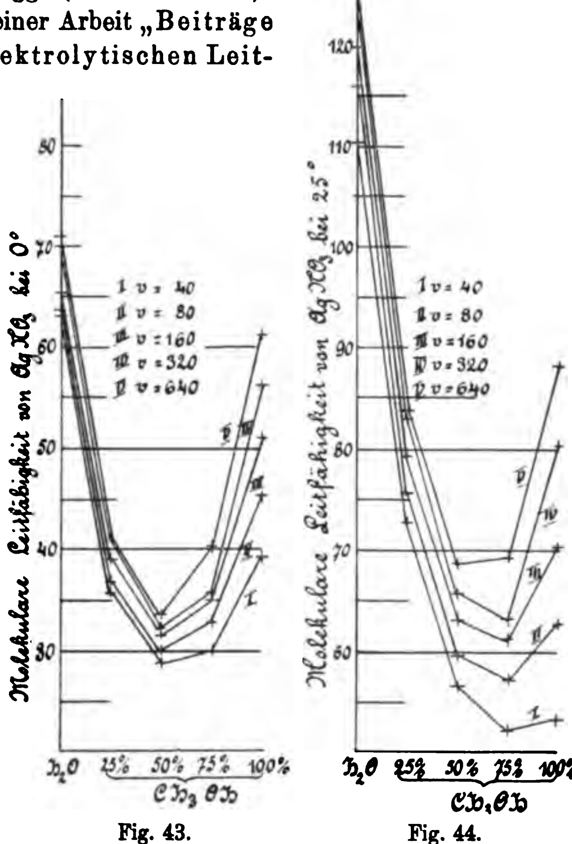


Fig. 43. Fig. 44.

a) Die nach der Methode der kleinsten Quadrate umgerechneten Λ-Werte wurden in die Formel Kohlrauschs[3]

$$\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot \eta^{1/3},$$

die er für Wasser aufgestellt hatte, eingesetzt. Für den Exponenten p

1) s. Jahn, Elektrochemie. 2. Aufl., S. 70.

2) Z. physik. Chem. **49**. 513.

3) Berl. Akad. **1900**. 1005, vgl. S. 237 dies. Jahrb.

wurde der Mittelwert versch. Berechnungen eingesetzt. Λ_∞ und c wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden. p sinkt langsam, bis es beim 25proz. Alkohol ein Minimum erreicht und steigt von da ab wieder langsam an.

Für NaCl in H_2O gilt nach Kohlrausch:

$$\frac{108 \cdot 99 - \Lambda}{\Lambda^{2,65}} = 0,0003367\, \eta^{1/2}$$

für NaCl in 7,985 % C_2H_5OH: $\frac{84,37 - \Lambda}{\Lambda^{2,71}} = 0,0005083\, \eta^{1/2}$

„ „ „ 16,180 % C_2H_5OH: $\frac{65,50 - \Lambda}{\Lambda^{2,58}} = 0,001610\, \eta^{1/2}$

„ „ „ 20,350 % C_2H_5OH: $\frac{57,73 - \Lambda}{\Lambda^{2,26}} = 0,006827\, \eta^{1/2}$

„ „ „ 24,567 % C_2H_5OH: $\frac{52,21 - \Lambda}{\Lambda^{2,88}} = 0,0003245\, \eta^{1/2}$

„ „ „ 33,235 % C_2H_5OH: $\frac{43,32 - \Lambda}{\Lambda^{3,39}} = 0,0001268\, \eta^{1/2}$

Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{C_2H_5OH}}$ fällt in allen fünf Reihen mit steigender Verd., selbst bei einer $^1/_{600}$ und $^1/_{900}$ n. Lsg., bei der wohl die Ionenbew. schon konst. geworden ist, erweist sich das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{C_2H_5OH}}$ noch nicht konst.; höchst wahrscheinlich wird der Diss-grad durch den Alkoholzusatz zurückgedrängt. In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen[1] steigt der Temp-koeffizient bei Alkoholzusatz an.

Für KCl gilt für Wasser nach Kohlrausch:

$$\frac{130,10 - \Lambda}{\Lambda^{3,28}} = 0,00001087\, \eta^{1/2}; \quad A = c\Lambda_\infty^p = 95,34$$

$$B = c\Lambda_\infty^{p-1} = 0,7190$$

für KCl in 8 % C_2H_5OH: $\frac{99,86 - \Lambda}{\Lambda^{5,22}} = 0,0_8 4012\, \eta^{1/2}$

$A = 109,69$, $B = 1,0985$[2]

„ „ „ 16,280 % C_2H_5OH: $\frac{77,01 - \Lambda}{\Lambda^{6,04}} = 0,0_9 3821\, \eta^{1/2}$

„ „ „ 20,30 % C_2H_5OH: $\frac{68,00 - \Lambda}{\Lambda^{7,50}} = 0,0_{11} 2187\, \eta^{1/2}$

$A = 121,25$, $B = 1,7831$[3]

---

1) Stephan, Wied. Ann. **17**. 692; Holland, Wied. Ann. **50**. 281.

2) s. Roth, Z. physik. Chem. **42**. 218.

3) Roth, l. c.

für KCl in 24,650 % $C_2H_5OH : \frac{60,17 - \Lambda}{\Lambda^{6,56}} = 0,0_9 2117 \eta^{1/2}$

„ „ „ 33,265 % $C_2H_5OH : \frac{49,59 - \Lambda}{\Lambda^{4,94}} = 0,0_6 2497 \eta^{1/2}$.

Ein Abfall des Verhältnisses $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{C_2H_5OH}}$ tritt auch hier auf, doch ist derselbe nicht so stark als bei NaCl; der Temp-koeffizient wächst auch hier bei Zusatz von C_2H_5OH.

b) Nach Wakeman[1] ist der Ausdruck $\frac{\Delta}{p\,(100-p)} = \text{konst.}$, wo Δ die Differenz zwischen der Ionenbew. in der alkoholischen Lsg. und in Wasser, p den Proz-gehalt an C_2H_5OH bedeuten. Unter Benutzung der von Eisenstein[2] angegebenen Überführungszahlen fand Vf. das Gesetz bestätigt.

c) Auch die Prüfung von Arrhenius' Formel[3] $l = l_0 (1 - \frac{a}{2} x)^2$, wo l_0 die Leitf. der wäss. Lsg., l diejenige der Lsg. mit x Proz. an Nichtleiter, a eine Konst. bedeutet, ergab bis 10 % Zusatz an Nichtleiter (C_2H_5OH) guten Anschluß an die Beobachtungen. Hingegen versagten sämtliche drei Formeln für das Diss-gleichgewicht (Ostwald, Rudolphi, van't Hoff), falls man $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für den Diss-grad einsetzt.

S. Tiymstra Bz[4] hat genaue Messungen der Leitf. von Na-Alkoholaten in alkoholischen und alkoholisch-wäss. Lsgg. ausgeführt: „Leitfähigkeitsbestimmungen von Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen", wozu org-chem. Untersuchungen über den Ersatz von NO_2-Gruppen durch (OCH_3) und (OC_2H_5) die Veranlassung gaben.[5] Die Methode der Messung war die Kohlrausch-Ostwaldsche, das Widerstandsgefäß besaß die von Arrhenius angegebene Form, die Elektrode war nicht platiniert, sondern nur mit Sandpapier rauh gemacht. Die versch. Verdd. wurden mit Hilfe geeigneter Pipetten hergestellt. Die Leitff. der Lsg-mittel waren folgende: $H_2O : \varkappa_{18} = 1,3 \times 10^{-6}$, $C_2H_5OH : \varkappa_{18} = 3 \times 10^{-7}$, $CH_3OH : \varkappa_{18} = 4,4 \times 10^{-7}$.

1) Z. physik. Chem. **11**. 53.
2) Dissert. Berlin **1902**.
3) Z. physik. Chem. **9**. 489, 506.
4) Ib. **49**. 344.
5) s. Lulofs, Z. physik. Chem. **49**. 329.

Die Resultate sind in folgenden Tabellen enthalten.

Na gelöst in $C_2H_5OH + H_2O$, $t = 18^\circ$

C_2H_5OH-Gehalt in Gewichtsproz.	99,44	96,54	89,93	87,87	86,5	78,83	70,4	48,18	25,14	10,7	%
$\mu_v = 1$	—	5,32	6,66	7,36	7,58	11,42	15,15	35,15	70,05	109,4	„
$\mu_v = 2$	7,60	8,92	10,94	11,56	12,12	16,87	21,55	43,59	80,98	124,7	„
$\mu_v = 4$	10,30	11,99	14,81	15,60	16,31	21,65	26,65	49,72	89,08	134,6	„
$\mu_v = 8$	12,95	14,99	18,33	19,22	19,97	25,71	30,70	54,16	94,61	141,8	„
$\mu_v = 16$	15,79	17,95	21,59	22,56	23,29	29,30	34,19	58,07	99,80	147,5	„
$\mu_v = 32$	18,92	21,21	24,73	25,74	26,49	32,56	37,11	61,34	103,4	152,3	„
$\mu_v = 64$	22,18	24,53	27,97	28,85	29,52	35,57	39,67	63,68	107,2	156,0	„
$\mu_v = 128$	25,41	27,78	30,77	31,64	32,23	38,11	41,72	64,89	109,2	159,2	„
$\mu_v = 256$	28,51	30,82	33,23	34,27	34,85	40,30	43,35	65,40	111,2	160,5	„
$\mu_v = 512$	31,30	33,62	35,89	36,70	37,26	41,75	44,37	65,54	112,0	159,9	„

Na gelöst in $CH_3OH + H_2O$, $t = 18^\circ$

CH_3OH-Gehalt in Gewichtsproz.	100	93,09	87,72	81,4	74,7	69,99	59,97	50,24	39,56	24,92	%
$\mu_v = 1$	21,49	22,77	23,89	25,72	27,85	30,21	33,48	39,80	48,86	69,73	„
$\mu_v = 2$	31,18	32,66	33,59	35,02	36,92	38,80	42,75	49,20	59,21	81,46	„
$\mu_v = 4$	40,38	40,97	41,21	41,97	43,43	45,26	49,01	55,58	66,10	89,12	„
$\mu_v = 8$	48,13	47,90	47,03	47,24	48,36	49,93	53,60	59,78	70,97	94,68	„
$\mu_v = 16$	54,78	53,65	52,07	51,41	52,37	54,04	57,33	62,98	74,81	98,52	„
$\mu_v = 32$	60,77	58,65	56,15	55,03	55,73	57,30	60,47	65,69	77,90	101,8	„
$\mu_v = 64$	65,97	63,08	59,64	58,13	58,68	59,79	62,87	67,92	80,65	104,0	„
$\mu_v = 128$	70,42	66,98	62,62	60,28	61,00	62,07	64,99	69,22	82,80	105,4	„
$\mu_v = 256$	74,50	70,09	64,73	62,12	62,60	63,57	66,40	69,77	84,26	105,1	„
$\mu_v = 512$	77,92	72,44	66,49	62,99	63,70	64,55	67,01	69,47	84,95	101,8	„

Na gelöst in $C_2H_5OH + CH_3OH$, $t = 18^\circ$

Gewichtsproz. C_2H_5OH	100	97,84	95,37	89,16	49,91	21,37	0 %
$\mu_v = 1$	—	4,89	5,05	5,74	11,25	16,03	21,49 „
$\mu_v = 2$	7,60	7,95	8,39	9,56	18,22	25,63	31,18 „
$\mu_v = 4$	10,30	10,78	11,36	13,04	24,47	33,94	40,38 „
$\mu_v = 8$	12,95	13,57	14,36	16,52	29,97	41,09	48,13 „
$\mu_v = 16$	15,79	16,52	17,48	20,04	35,06	47,20	54,78 „
$\mu_v = 32$	18,92	19,75	20,76	23,61	39,62	52,83	60,77 „
$\mu_v = 64$	22,18	22,96	24,17	27,24	43,69	57,74	65,97 „
$\mu_v = 128$	25,41	26,11	27,49	30,76	47,75	62,34	70,42 „
$\mu_v = 256$	28,51	29,18	30,54	33,91	51,36	66,43	74,50 „
$\mu_v = 512$	31,30	31,81	33,20	36,86	54,20	69,72	77,92 „

Die Grenzwerte sind weder bei $NaOC_2H_5$ noch $NaOCH_3$ zu berechnen, auch versagt das Ostwaldsche Verd-gesetz. Relativ einfache Verhältnisse liegen bei den Lsgg. des Na in Gemischen von CH_3OH und C_2H_5OH vor, hier waren nämlich die μ-Werte für die gemischten Lsgg. nach der Mischungsregel berechenbar aus den für die absolut alkoholischen Lsgg. geltenden μ-Werten, was sich bei wäss-alkoholischen Lsgg. als nicht anwendbar erwies. Die Ursache wird wohl darin zu suchen sein, daß H_2O und die Alkohole chem.

aufeinander einwirken, worauf schon die große Vol-änderung bei der Mischung dieser Stoffe hinweist. Vf. konstatiert, daß die Mischung von CH_3OH und C_2H_5OH weder von Wärmetönung noch von Voländerung begleitet ist. Ähnlich verhalten sich die Leitff. von Na in Gemischen von Propyl- und Methylalkohol.

Zusatz von H_2O zu der äthylalkoholischen Lsg. hat für jede Verd. ein Wachsen der μ-Werte im Gefolge; bei den methylalkoholischen Lsgg. trifft dies nur bei größeren Konzz. (bis etwa $^1/_4$ n.) zu. Bei den verd. Lsgg. sinken die μ-Werte zunächst durch H_2O-Zusatz, um später wieder zu steigen. Die Leitf-kurven zeigen das schon häufiger beobachtete Minimum (s. S. 244), welches Vf. durch die plausible Annahme zu erklären versucht, daß die Wanderungsgschw. des OCH_3-Ions in absolutem Methylalkohol größer ist als diejenige des OH-Ions.[1]

Um tiefer in die Beziehungen zwischen dissoziierender Kraft und anderen physik. und chem. Konstt. einzudringen, ist es eine wichtige Aufgabe der Forschung, möglichst viele chem. Individuen auf ihre Fähigkeit zu untersuchen, den in ihnen gelösten Stoffen Leitf. zu erteilen, wodurch die elektrolytische Diss. angezeigt wird. Von Mc Intosh und Steele sowie von Archibald und Mc Intosh sind die H-Verbb. des P, S und der Halogene auf ihre diss. Kraft untersucht. Die erste Arbeit[2] Verflüssigte Wasserstoffverbindungen des Phosphors, des Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel stellt eine Voruntersuchung dar, in welcher mehrere physik. Konstt. dieser Verbb., die mit der Leitf. in Beziehung zu bringen sind, ermittelt werden.

1. Dampfdrucke, nach der Methode von Travers, Senter und Jaquerod[3] bestimmt.

HCl.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	
—109,0	141,0	—97,2	316,0	—85,9	648	Siedepunkt —82,9
—104,5	198,0	—92,9	430,0	—832,	748	
—101,3	245,0	—89,8	522,0	—80,5	868	

HBr.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	
—104,2	96,0	—89,3	245,0	—76,7	501	Schmelzpunkt —86,0
—100,7	142,0	—87,1	284,0	—74,0	575	
— 96,3	185,0	—83,0	357,0	—70,7	682	Siedepunkt —68,7
— 92,8	214,0	—79,3	431,5	—68,4	775	

1) Siehe hierzu die Bemerkungen von H. Danneel, Z. Elch. **1905**. 249 bis 252, auf welche später zurückzukommen sein wird.

2) Proc. Lond. Roy. Soc. **73**. 450.

3) Phil. Trans. A. **200**. 138 (1902).

HJ.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	
— 77,9	74,0	—54,8	303,5	—43,5	530	Schmelzpunkt —50,8
— 73,5	92,0	—51,4	369,0	—41,7	578	
— 68,4	126,0	—50,0	376,0	—39,4	644	Siedepunkt —35,7
— 63,5	185,5	—47,7	438,0	—36,9	713	
— 59,5	224,0	—46,1	474,0	—35,9	769	

H_2S.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	
— 84,0	193,0	—75,6	314,0	—69,1	456	Siedepunkt —60,1
— 81,7	220,0	—73,3	364,0	—66,1	538	
— 78,4	270,0	—71,6	400,0	—62,2	676	

H_3P.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	
—105,9	237,0	—97,7	393,0	—88,6	644	Siedepunkt —86,2
—101,2	319,0	—93,1	498,0	—86,6	719	

2. Die Dichten der verflüssigten Gase bei den Siedepunkten sind:

HCl	HBr	HJ	H_2S	H_3P
1,195	2,157	2,799	0,964	0,744

3. Die mol. Oberflächenenergie wurde nach einer Modifikation der Methode von **Ramsay** und **Shields** bestimmt, der daraus berechnete Assoziationsfaktor ist für HBr, HJ und H_2S annähernd 1, bei HCl und H_3P etwa 1,5; letztere Fll. zeigen also geringe Assoziation.

4. Viskosität und Temp-koeffizient derselben. Die Viskosität η wurde verglichen mit derjenigen des reinen Wassers bei 22°.

HCl.

Temp. .	160,8	166,7	171,7	177,0	183,2	188,2
η . . .	0,590	0,569	0,530	0,514	0,493	0,477

$d\eta/dT = 0,88$.

HBr.

Temp. .	186,8	188,8	190,8	193,7	197,3	199,4
η	0,911	0,902	0,890	0,877	0,857	0,851

$d\eta/dT = 0,57$.

HJ.

Temp. .	223,3	225,6	227,2	230,6	231,5	233,9	236,4
η	1,479	1,454	1,437	1,426	1,402	1,377	1,353

$d\eta/dT = 0,70$.

H_2S.

Temp. .	191,0	193,3	198,2	201,2	206,1	209,8
η . . .	0,547	0,528	0,510	0,488	0,470	0,454

$d\eta/dT = 1,10$.

5. Lsl. und Leitf. Llsl. sind org. Ammoniumsalze, diese Lsgg. besitzen Leitf. Ob Metallsalze sich lösen, blieb zweifelhaft. HCl und HBr sind in H_2S llsl., jedoch leiten diese Lsgg. nicht.

Die folgende Arbeit[1] Über verflüssigte Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Schwefels und der Halogene bringt u. a. den wichtigen Nachweis, daß eine Reihe von org. Verbb., wie Ammoniumsalze, Säureamide, gewisse Alkaloide, Alkohole, Äther, Ketone, Phenole, Säuren, Ester in verflüssigtem HCl, HBr, HJ und H_2S llsl. sind. In allen Fällen, wo die Lsgg. den Strom leiten, enthält die gelöste Substanz ein Element, welches (durch Addition des Lsg-mittels) in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht (O, S oder N). Die mol. Leitf. wächst sehr stark mit der Konz. Einige Zahlen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Lsg-mittel	C	Λ
Acetamid	HBr	0,011	65,2
	„	0,713	3155,0
Acetonitril	HCl	0,046	1512,0
	„	1,232	9636,0
Äthyloxyd	HJ	0,100	19,5
	„	1,140	2208,0
Triäthylammoniumchlorid	H_2S	0,014	117,0
	„	0,401	1580,0

C = Konz., Λ = Leitf. in rez. $\Omega \times 10^6$.

Für die Frage nach der Konstitution dieser leitenden Lsgg. ist der Befund[2] von Bedeutung, daß mehrere O-haltige Verbb. wie Acetone, Alkohole usw. mit den verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren kristallisierbare Additionsprodukte liefern, so Aceton: $2C_3H_6O \cdot HJ$, Methyläther: $C_2H_6O \cdot 5HCl$, in denen vier- und noch höher wertiger O angenommen wird. Auch die Existenz einer asymmetrischen O-Verb. $\frac{CH_3}{C_6H_5}>O<\frac{H}{Br}$ wurde wahrscheinlich gemacht.

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit der Frage, ob auch für nichtwäss. Lsgg. sowie für solche mit Lsg-mittelgemischen das Massenwirkungsgesetz für das elektrolytische Gleichgewicht und damit das Ostwaldsche Verd-gesetz anwendbar sei. Für Lsgg. in Methylalkohol hat sich dieses Gesetz nur in wenigen Fällen als gültig erwiesen (Carrara[3], Zelinsky und Krapivin[4]). Für äthylalkoholische Lsgg.

1) E. H. Archibald u. D. Mc. Intosh, Proc. Roy. Soc. 73. 454.

2) s. Archibald u. Mc Intosh, Proc. Chem. Soc. 20. 139; ferner J. Chem. Soc. 85. 919.

3) Gaz. chim. 26. 119. (1896). 4) Z. physik. Chem. 21. 35.

hat bekanntlich M. Wildermann[1] die Anwendbarkeit des Gesetzes für Trichloressigsäure als gelösten Stoff gezeigt. In seiner Abhandlung „Über die Dissoziation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen“ hat T. Godlewski[2] dieses Arbeitsgebiet wieder in Angriff genommen und besonders schwache Elektrolyte (Säuren) untersucht, während frühere Forscher meist alkoholische Lsgg. starker Elektrolyte studiert hatten. Es wurden Salizylsäure, Essigsäure sowie einige substituierte Essigsäuren, o-Nitrobenzoesäure, Malonsäure und o-Nitrophtalsäure in reinem wasserfreien Äthylalkohol verwendet. Für diese schwach diss. Lsgg. erhält das Ostwaldsche Gesetz die Form:

$$\frac{\mu^2}{v} = \mu_\infty^2 \cdot k.$$

In nebenstehender Tabelle (S. 255) sind die Ergebnisse der Messungen enthalten; hier bedeutet α den Diss-Grad, k die Verd-konst. Die Temp. ist 18°.

Der Wert μ_∞ wurde in bekannter Weise aus den Endwerten der mol. Leitf. für die Na-Salze der Säuren abgeleitet, wobei die Leitf-Werte früherer Autoren, Völlmer[3], Cohen[4], Wildermann[4], sowie der von Campetti[5] ermittelte Wert für Überführungszahl des Cl im LiCl (in C_2H_5OH) benutzt wurde.

Die Tabelle zeigt, daß die untersuchten Säuren mit Ausnahme der Essigsäure eine befriedigende Konstanz aufweisen; das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist also hier anwendbar. Von Interesse ist noch ein Vergleich der K-Werte der untersuchten Säuren in wäss. und alkoholischer Lsg. (s. folgende Tabelle); er lehrt, daß die Reihenfolge, nach der sich die Säuren ihrer Stärke nach ordnen, für beide Lsg-mittel versch. ist.

	Säure	Cyanessigsäure	o-Phtalsäure	Malonsäure	Bromessigsäure	o-Nitrobenzoesäure	Chloressigsäure	Salizylsäure	Essigsäure
In Äthylalkohol 18°	$10^4 k\mu^2_\infty$	11,6	9,49	7,96	3,35	3,10	2,66	2,66	[0,043]
	Säure	o-Nitrobenzoesäure	Cyanessigsäure	Malonsäure	Chloressigsäure	Bromessigsäure	o-Phtalsäure	Salizylsäure	Essigsäure
In Wasser 25°	$k\mu^2_\infty$	888	538	235	231	200	172	151	2,7
	$10^3 k$	6,16	3,70	1,58	1,55	1,38	1,21	1,02	0,018
	μ_∞	378	386	382	386	386	378	381	388

1) Z. physik. Chem. **14**. 247; s. ferner Cohen, ib. **25**. 5; Lincoln, J. Physic. Chem. **3**. 492 und die früheren Jahrgänge dieses Jahrbuchs.

2) Bull. internat. Acad. de Cracovie, Juin **1904**. 239.

3) Wied. Ann. **52**. 354. 4) l. c. 5) Nuov. Cim. **35**. 234.

	v	8	16	32	64	125	256	812	1024	∞
Salizylsäure ($C_6H_4OHCOOH$)	$\mu \cdot 10^3 =$	46,3	65,0	91,4	130,0	184,0	266,7	385	578	44 700
$k = 13 \cdot 10^{-8}$	$\alpha \cdot 10^3 =$	1,03	1,47	2,05	2,91	4,12	5,96	—	—	—
$k \mu^2_\infty = 266 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	268	264	267	265	265	278	289	326	—
Cyanessigsäure ($CH_2CNCOOH$)	$\mu \cdot 10^3 =$	—	—	198	274	386	543	771	1095	47 100
$k = 52 \cdot 10^{-8}$	$\alpha \cdot 10^3 =$	—	—	4,20	5,84	8,19	11,53	16,38	23,25	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 1160 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	—	—	1220	1180	1160	1150	1160	1170	—
	$\frac{\mu H_2O}{\mu \text{ Alkohol}} =$	—	—	444	425	386	343	287	—	6,5
Bromessigsäure ($CH_2BrCOOH$)	$\mu \cdot 10^3 =$	—	73,6	103,9	145,9	206	295	428	654	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 335 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	—	338	337	333	333	339	357	408	—
Chloressigsäure ($CH_2ClCOOH$)	$\mu \cdot 10^3 =$	46,3	65,6	92,2	129,3	183,0	262	387	565	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 266 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	268	268	266	262	262	268	285	311	—
o-Nitrobenzoesäure ($C_6H_4NO_2COOH$)	$\mu \cdot 10^3 =$	49,52	70,3	99,6	141,3	199,6	288,5	425	633	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 328 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	306	309	310	312	313	325	353	394	—
Malonsäure $CH_2(COOH)_2$	$\mu \cdot 10^3 =$	80,06	113,4	159,3	224,7	318,7	453,3	643	923	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 796 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	801	803	793	791	793	802	807	832	—
Orthophtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$	$\mu \cdot 10^3 =$	—	124,0	145,8	246,0	345	490	699	1012	—
$k \cdot \mu^2_\infty = 949 \cdot 10^{-6}$	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	—	961	966	946	932	940	977	999	—
Essigsäure (CH_3COOH)	$\varkappa \cdot 10^3 =$	80,97	59,4	45,5	35,35	38,63	24,0	20,8	18,7	—
($\varkappa$ = spez. Leitf.; μ unter Abzug der Leitf. des Lsg-mittels)	$\mu \cdot 10^3 =$	5,30	7,06	9,66	12,83	17,06	22,3	28,2	—	—
	$k \mu^2_\infty \cdot 10^6 =$	3,45	3,11	2,91	2,57	2,27	1,94	1,55	—	—

Ferner hat Vf. die Leitf. schwacher bezw. mittelstarker Elektrolyte (Säuren) in alkoholischen wäss. Lsgg. untersucht; da in diesen Fällen α nicht mehr sehr klein ist, muß natürlich die genauere Formel für das Ostwaldsche Verd-gesetz benutzt werden.

Die Ableitung des Wertes μ_∞ für alkoholisch-wäss. Lsg. geschah in folgender Weise: Vf. bestimmte für versch. Salze, KJ, KCl, NaCl, HCl, $NaCO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, $NaCO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ die μ_∞-Werte für Lsgg. mit versch. Alkoholgehalt (wobei konstatiert wurde, daß diese Werte bei etwa 70% C_2H_5OH durch ein Minimum hindurchgehen). Mit Hilfe des experimentellen Befundes (Wakemann[1], Lenz[2]), daß die Überführungszahl des J in KJ unabhängig von der Menge des Alkohols ist, werden die Beww. der Ionen obiger Salze für die gemischten Lsg-mittel und daraus die μ_∞-Werte für die Säuren abgeleitet. Für Salizylsäure ergibt sich folgende Tabelle:

Vol-Proz. C_2H_5OH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
μ_∞	333	257	206	163	133	108	87	74	62	52	45

und für die Diss-konst. derselben Säure:

	v	64	128	256	512	1024	∞
Alkohol 20%	$\mu =$	41,86	59,9	76,2	97,7	123	206
	$k \cdot 10^5 =$	82,5	82,2	84,7	83,3	86,0	—
	$100\alpha =$	20,6	27,6	37,0	47,4	59,4	—
	$\frac{\mu\ \text{Wasser}}{\mu\ \text{Alkohol}} =$	1,60	1,59	1,57	1,58	1,55	1,48
Alkohol 80%	$\mu =$	2,05	2,87	3,98	5,55	7,66	61,5
	$k \cdot 10^5 =$	1,80	1,79	1,78	1,75	1,74	—
	$\alpha =$	3,33	4,66	6,47	9,00	12,45	—

Ähnliche befriedigende Konstt. konnten für die anderen Lsgg. sowie für Cyan- und Bromessigsäure berechnet werden. Eine Zusammenstellung der K-Werte ist in folgender Tabelle enthalten:

Vol-Proz. des Alkohols	Salizylsäure	Cyanessigsäure	Bromessigsäure	Vol-Proz. des Alkohols	Salizylsäure	Cyanessigsäure	Bromessigsäure
0	100	370	138	60	11	57,3	10,2
10	95	360	131	70	4,6	29,2	5,7
20	83	210	85	80	1,8	10,7	1,7
30	57	192	58	90	0,57	2,5	0,43
40	32	120	35	100	0,013	0,05	0,015
50	18	76,5	20,5				

1) Z. physik. Chem. 11. 49. 2) Mém. de l'Acad. St. Petersbourg. 30. 9.

Vf. findet somit den Satz Cohens bestätigt: „Diejenigen Substanzen, welche dem Verd-gesetz in wäss. Lsg. folgen, folgen demselben auch in alkoholisch-wäss. Lsg."; während die Beziehung

$$\frac{\mu_{\text{Alkohol}}}{u_{\text{Wasser}}} = \text{konst. (bis zu einem bestimmten Proz-gehalt Alkohol),}$$

die Cohen für starke Elektrolyte bestätigt zu haben glaubte[1], für schwache Elektrolyte keine Gültigkeit hat.

Schließlich wurde die Leitf. der Essigsäure in Amylalkohol bestimmt und dabei konstatiert, daß die μ-Werte mit steigender Verd. fallen bis ungefähr 0,5 n., wo sie ein Minimum durchlaufen.[2] Die Bestimmung der DC der Lsgg. mit Hilfe des Nernstschen App. zeigte, daß diese Konst. kein Minimum aufweist, sondern mit steigender Verd. stetig wächst ($v_{0,5} = 14{,}22$, $v_4 = 15{,}49$).

Mit Hilfe der von ihnen ersonnenen Anordnung (S. 228) zur Messung kleiner Leitff. haben Kowalski und Zdanowski die Leitf. von Trichloressigsäure in C_2H_5OH untersucht und haben den von Wildermann gemachten Befund bestätigen können, daß für diese Lsg. das Ostwaldsche Gesetz Gültigkeit hat. Die Zahlen sind in folgender Tabelle enthalten:

φ	$10^6\varkappa$	$\varDelta$	$K \times 10^7$
$0{,}5 \times 10^6$	5,097	2,548	7,91
1×10^6	3,565	3,565	7,87
2×10^6	2,523	5,046	7,89
4×10^6	1,806	7,224	8,24

φ = Mole pro cm^3; $\varkappa$, $\varDelta$ = spez. bezw. mol. Leitf. ohne Abzug der Leitf. des Lsg-mittels (bei 18,9°). Wird an den $\varDelta$-Werten die Korrektur für die Eigenleitf. des Lsg-mittels angebracht, so stimmen die K-Werte nicht gut überein. Als $\varDelta_\infty$ wurde der (wohl zu hohe) Wert 129,5 angenommen (berechnet aus der ungenauen Beziehung, daß das Verhältnis zwischen $\varDelta_\infty$ für wäss. Lsg. zu dem für alkoholische Lsg. für alle Elektrolyte konst. ist. Die Konst. ist etwa $0{,}5 \times 10^{-6}$ mal so groß als für wäss. Lsgg.

Ferner bestimmten Vff. die Leitf. derselben Säuren in Mischungen von Benzol und Alkohol und fanden hier die nach Arrhenius für derartige Mischungen gültige Formel $\varkappa = \varkappa_0 \left(1 - \frac{a}{2}x\right)^2$ bestätigt.

---

1) Z. physik. Chem. **25**. 1; vgl. dieses Jahrb. S. 248.

2) Ähnliches s. b. Kablukoff, Z. physik. Chem. **4**. 429; Euler, ib. **28**. 619; Lincoln, J. Physic. Chem. **3**. 484.

Eine technische Frage, nämlich die Ursachen der Benzinbrände in Wäschereien, bestimmte G. Just[1] Leitf-messungen in Benzinlsgg. anzustellen, über die er in seiner Mitteilung „Über Benzinbrände" berichtet. Nach den Versuchen von M. M. Richter[2] entstehen Brände in den genannten Etablissements dadurch, daß infolge Auf- und Abbewegens von Wolle in Benzin elektrische Ladungen auftreten (Benzin +, Wolle —) und durch Funkenentladung Entzündung des Lsgmittels herbeigeführt wird; gleichzeitig fand Richter, daß ein geringer Zusatz von $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ % ölsaurer Magnesia die Entstehung der Brände verhindert. Die Wirkungsweise des Zusatzes besteht nun nach dem Vf. darin, daß die Leitf. des Benzins durch den Zusatz wesentlich vergrößert wird. Mit Hilfe des Nernstschen App. wurde die Leitf. des in den Wäschereien benutzten hochsiedenden Benzins zu etwa 2×10^{-12} rec. Ω gefunden; bei einem Gehalt von 1 % ölsaurer Mg war $\varkappa = 3{,}8 \times 10^{-9}$, bei $^1/_{10}$ %: $3{,}0 \times 10^{-10}$, bei $^1/_{20}$: $1{,}3 \times 10^{-10}$ (die Zahlen sind nur Näherungswerte). Wie nun ein einfacher Elektroskopversuch ergab, genügt die durch nur $^1/_{20}$ % des Zusatzes bewirkte Erhöhung der Leitf. des Benzins, um größere elektrostatische Ladungen schnell abzuleiten, so daß keine Entladung zustande kommen kann. Andere für den gleichen Zweck untersuchte Salze erteilten dem Benzin geringere Leitf. und erwiesen sich weniger geeignet als ölsaure Mg. Schließlich beschreibt der Vf. einen kleinen App., um in den Wäschereien zu prüfen, ob wirklich der Zusatz des genannten Salzes zum Waschbenzin stattgefunden hat.

Leitfähigkeit fester Stoffe. — In seiner Mitteilung „Fehlerquellen bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd" teilt F. Streintz[3] wertvolle Winke zur Ausführung von Wid-messungen bei festen Stoffen mit.

Ferchland[4] gibt den Wid. von massiven, elektrolytisch dargestellten Zylindern von PbO_2, die mit einer Schraube zwischen zwei starken, mit Pb überzogenen Cu-Platten zusammengepreßt waren, zu 29,9 und 37 Ω ($10^4 \sigma$) an. Streintz zeigt nun, daß Widmessungen mit derartigen massiven Zylindern zu hohe Werte liefern müssen, da der Druck einer Schraube sich ganz ungleichmäßig auf das Innere verteilt, so daß schon bei mäßigen Drucken sichtbare Sprünge entstehen. Hingegen liefern gepreßte Pulver, die Vf. früher an-

1) Z. Elch. **1904**. 202.
2) Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien. Oppenheim, Berlin.
3) Z. Elch. **1904**. 414. 4) Ib. **1903**. 670.

wendete, einwandsfreie Zahlen. Ferner ist es erforderlich, die an der Grenze zwischen Metall und PbO_2 auftretenden Übergangswidd. zu beseitigen, was dadurch geschehen kann, daß man an Stelle zweier Elektroden deren vier benutzt. Bei einer speziellen Anordnung (siehe beistehende Figur) war die PbO_2-Säule 1,49 cm lang, ihr Querschnitt 0,0276 qcm. Die parasitischen Elektroden e_2 e_3 (aus Pt bestehend) befanden sich in Abständen

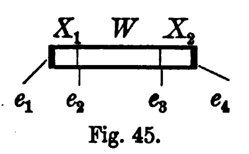


Fig. 45.

von 1 cm, dazwischen lag der übergangsfreie Wid. W, rechts und links schlossen sich die Widd. X_1 und X_2 an, die mit den Preßstempeln e_1 und e_4 in Verb. standen. Es wurde z. B. gefunden: $X_1 = 0,0111$, $W = 0,00834$, $X_2 = 0,0267\,\Omega$, woraus sich der spez. Wid. 2,23 Ω berechnet; ohne Anwendung der parasitischen Elektroden ergibt sich für letzteren aus $X_1 + X_2 + W$ berechnet 8,5 Ω; es sind also in dieser Zahl über 6 Ω Übergangswid. enthalten. Ferchlands noch größere Zahl erklärt sich daraus, daß dieser Bleizuleitungen verwendet hatte; wie schon Dolezalek beobachtet hat, wird unter diesen Umständen an der Berührungsstelle des Pb mit PbO_2 aus letzterem schlecht leitendes PbO gebildet, was den höheren Wid. bedingt. Übrigens hält Streintz seine kleinere Zahl auch nur für einen oberen Grenzwert.

A. Bernini[1] hat genaue Messungen der Leitf. des K und Na ausgeführt: „Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Natriums (und Kaliums)".

Für Na wurden folgende Werte des spez. Wid. $\varkappa$ bei versch. Tempp. gefunden:

t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
0	0,050868	97,3	0,065505
15	0,053388	98,5	0,088002
27	0,055627	111	0,093045
69,1	0,061304	125	0,095037
95,7	0,064969		

In der Nähe des Schmelzpunktes (97,7°) tritt ein Knick in der Leitf-kurve auf; der Temp-koeffizient ist für flüssiges Na größer als für festes.

Die spez. Leitf. des K ist bei 0° 14,155, bei 130° 5,698; beim Schmelzpunkt des Metalles findet ebenfalls eine plötzliche Änderung der Leitf. statt. K und Na gehören zu den besten Leitern.

1) Physik. Z. 5. 241, 406.

Vgl. die Arbeit von E. Lohr über den gleichen Gegenstand.[1] Bekanntlich zeigen S- und Se-Verbindungen mancher Schwermetalle bisweilen eine auffallend große Änderung der Leitf. mit der Temp., die auf eine Umwandlung des Stoffes zurückzuführen ist; näheres s. besonders Ostwald.[2] F. Streintz[3] hat nun die spezifischen Wärmen einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit untersucht und die thermischen Konstt. bei PbS, HgS und Ag_2S nach der Mischungsmethode gemessen. Der Versuch ergab, daß die spez. Wärmen der genannten Sulfide, die die oben erwähnte Abnormität betreffs der Leitf. aufweisen, sich bei derselben Temp. ändern wie die Leitf., wodurch die Annahme einer Umwandlung sehr plausibel erscheint.

Betreffs der Leitf. des Selens vgl. die Abhandlungen von G. Berndt[4], E. Hopius[5], N. Hesehus.[6]

E. Hagen und H. Rubens[7], Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metalllegierungen. Vff. haben früher gezeigt, daß zwischen der elektrischen Leitf. $\varkappa$ der Metalle, ihrem Reflexionsvermögen R für lange Wellen und der Wellenlänge λ dieser Strahlung die Beziehung besteht:

$$(100 - R)\sqrt{\varkappa} = C_\lambda = \frac{K}{\sqrt{\lambda}}.$$

Hierin ist $(100 - R)$ der Eindringungskoeffizient; derselbe wurde für die untersuchten Metalle in dem Spektralgebiet von $1\,\mu$ bis $14\,\mu$ aus dem Reflexionsvermögen, dagegen bei $\lambda = 25{,}5\,\mu$ aus dem Emissionsvermögen ermittelt. Für K ergab sich bei reinen Metallen der Mittelwert 37,7. Dieselbe Beziehung läßt sich nun auch nach der elektromagnetischen Lichttheorie ableiten, wie vor allen Dingen Planck gezeigt hat. Vff. haben nunmehr eine große Reihe von Legierungen geprüft, nämlich: 800-Silber, Messing, 8 kar. Gold, Rotguß, Magnalium, Patentnickel, Platinsilber, Manganin, Konstantan und Nickelzinn. Sie fanden Zahlen, die für C_λ den Mittelwert 7,33 und für K den Wert 37,0 haben. Nach der Maxwellschen Theorie berechnet sich $C_\lambda = 7{,}23$ und $K = 36{,}5$. Die Abweichungen der einzelnen Metalle betragen nicht mehr als 2,5 %.

---

1) Wien. Akad. Ber. **113** (2a) 911.

2) Lehrb. **2**². 420.

3) Boltzmann-Festschrift 196.

4) Physik. Z. **5**. 121.

5) J. russ. physik.-chem. Ges. **35**. 581. 6) Ib. **35**. 661.

7) Verh. d. deutsch. physik. Ges. **6**. 128 (nach dem Ref. von H. Danneel, Z. Elch. **10**. 381).

Überführungsmessungen.

In einer anscheinend sehr sorgfältigen Arbeit „Überführungszahl der Schwefelsäure" versucht O. F. Tower[1] die Überführungsverhältnisse einer zweibasischen Säure klarzustellen. Vf. bestimmte von H_2SO_4-Lsgg. versch. Konzz. bei versch. Tempp. die Überführungszahl in einem einfachen App. ohne Diaphragma. Zwei U-Rohre, durch Seitenansatz miteinander verbunden, enthielten in ihren äußeren Schenkeln die Elektroden, Kadmiumanode und Platinkathode. In diesen Schenkeln steht die Fl. nur wenig höher als die fast auf dem Boden befindlichen Elektroden, die mittleren Schenkel sind fast vollständig gefüllt. Wie üblich, wurde der mittlere Teil der Lsgg. auf seine unveränderte Konz. hin geprüft. Die aus vielen einzelnen Bestimmungen gewonnenen Mittelwerte (multipliziert mit 10^3) ergeben sich aus folgender Tabelle, die in der ersten Reihe die betreffenden H_2SO_4-Konzz. enthält.

Konz.	8°	20°	30°
1/1 norm.	—	187,7	—
1/2 „	—	186,9	—
1/5 „	—	180,5	—
1/10 „	164,4	176,4	191,7
1/20 „	163,7	179,1	191,6
1/50 „	168,1	180,9	191,2

Man sieht, daß die Überführungszahl mit wachsender Konz. erst abnimmt, um dann wieder zu steigen. Der Temp-koeffizient ist im Mittel 1,1 %, woraus sich die Formel

$$n_t = 0{,}1788 + 0{,}0011\,(t - 20^0)$$

berechnet. Die Resultate stimmen am besten mit den Versuchen von Bein. Die kürzlich veröffentlichten zahlreichen Versuche von Starck ergaben etwas höhere Werte.

Die neuesten Leitf-messungen von verd. H_2SO_4 sind die von Jones und Douglas. Umrechnung ihrer Werte auf reziproke Ohm gibt $\Lambda_\infty = 346{,}5$ bei 15° und $= 380{,}0$ bei 25°. Durch Interpolation würde man daraus für 18° den Wert 356,5 finden, während Kohlrausch bei der Verd. 2000 bei 18° den Wert 368 beobachtete. Es dürfte überhaupt nicht leicht sein, den Wert für Λ_∞ bei bibasischen Säuren zu extrapolieren. Deshalb berechnet Vf. ihn aus den vorliegenden Überführungsmessungen von Noyes, Steele, Denison und von Jahn und Metelka. Für 18° ergibt sich folgende Tabelle:

1) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1039; nach einem Ref. von H. Danneel, Z. Elch. **11**. 111.

Elektrolyte	Λ_∞	n	l	l'
K_2SO_4	135,5	0,504	68,3	67,2
$CaSO_4$	122,0	0,559	68,2	53,8
$CuSO_4$	118,0	0,625	73,7	44,3

In den beiden letzten Reihen stehen die Wanderungsgschww. von Anionen und Kationen. Vf. meint, daß man das Richtige trifft, wenn man den Mittelwert für l' zu 70 annimmt, denselben Wert, den Kohlrausch 1898 angegeben hat. Nach der obigen Temp-formel ist die Überführungszahl der H_2SO_4 bei 18° 0,1766. Verrechnet man diese mit dem Wert 70, so erhält man für Λ_∞ von H_2SO_4 396 und für die Bew. des H˙-Ions bei 18° 326. Noyes und Sammet berechneten 330 aus den Überführungsmessungen von HCl, während Kohlrausch 1898 als wahrscheinlichsten Wert 318 annahm.

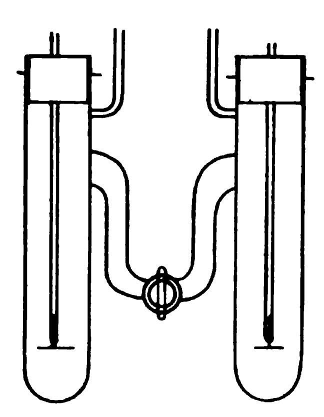


Fig. 46.

In ihrer Abhandlung „Messung der relativen Ionenbeweglichkeiten im Silbernitrat in Mischungen von Alkohol und Wasser und der Leitfähigkeit derartiger Gemische“ haben Jones und H. P. Bassett[1] im Anschluß an die früher (s. S. 246) erwähnten Leitf-messungen Überführungsmessungen an $AgNO_3$ in $CH_3OH — H_2O$-Gemischen vorgenommen. Der Überführungsapp. besaß die vorstehend skizzierte Form (Fig. 46); er wurde bis zu einer bestimmten Marke mit der betreffenden Lsg. gefüllt, nach geschehener Elektrolyse der die beiden Schenkel verbindende Hahn (mit weiter Bohrung) verschlossen und Anoden- und Kathodenraum analysiert. Die Elektroden bestanden aus Silber.

Relative Gschw. des Anions in $AgNO_3$

t	0%	25%	50%	75%	100% CH_3OH
25°	0,5285	0,5538	0,6010	0,5902	0,5797
0°	0,5628	0,5379	0,5299	0,5673	0,5871

Die graphische Darst. zeigt, daß die Kurven bei 25° und 0° ein entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Die 25°-Kurve zeigt bei 50% CH_3OH ein Maximum, die 50°-Kurve bei derselben Zus. des Lsg-mittels ein Minimum. Mit Hilfe der Leitf-werte (s. S. 246) wurden sodann die Beww. des Ag˙ und NO_3' folgendermaßen gefunden:

1) Am. Chem. J. 32. 338.

		0 %	25 %	50 %	75 %	100 % CH_3OH
NO_3'	25°	58,25	40,24	34,65	30,88	30,96
NO_3'	0°	35,51	19,18	15,71	17,04	23,31
$Ag^{\cdot}$	25°	51,97	32,44	22,15	21,45	22,46
$Ag^{\cdot}$	0°	27,59	16,46	12,92	12,99	16,40

Schließlich wurden die Temp-koeffizienten der Leitf., der Ionenbew. und der Fluidität (s. S. 245) miteinander verglichen; bei der Lsg. mit 50proz. Alkohol ist der Temp-koeffizient der Bew. des Anions nahezu gleich dem der Fluidität.

	0 %	25 %	50 %	75 %	100 % CH_3OH
$\frac{1}{A_{25}} \cdot \frac{\varDelta A}{\varDelta t}$	$0{,}0156\alpha$	$0{,}0209\alpha_1$	$0{,}0230\alpha_2$	$0{,}0179\alpha_3$	$0{,}0098\alpha_4$
$\frac{1}{C_{25}} \cdot \frac{\varDelta C}{\varDelta t}$	$0{,}0189\alpha$	$0{,}0197\alpha_1$	$0{,}0166\alpha_2$	$0{,}0153\alpha_3$	$0{,}0106\alpha_4$
$\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{\varDelta \varphi}{\varDelta t}$	0,0249	0,0223	0,0216	0,0205	0,0121

A_{25} bedeutet die Bew. des NO_3'-Ions bei 25°, A_0 diejenige bei 0°. $\varDelta A = A_{25} - A_0$; ganz analog wird $\varDelta C$ und $\varDelta \varphi$ definiert.

Die Untersuchung von C. Dempwolff[1], eine Fortsetzung und Vertiefung der Arbeit Carraras[2], beschäftigt sich mit Überführungs- und Leitf-messungen an KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, NaJ, $NaCH_3O$ und $AgNO_3$ in methylalkoholischer Lsg. Die nebenstehende Fig. 47 gibt eine graphische Darst. der erhaltenen Überführungen. Letztere variieren mit der Konz. ganz ähnlich wie bei wäss. Lsgg., indem die Werte bei steigender Verd. kleiner und bei einer bestimmten Konz. konst. werden. Von

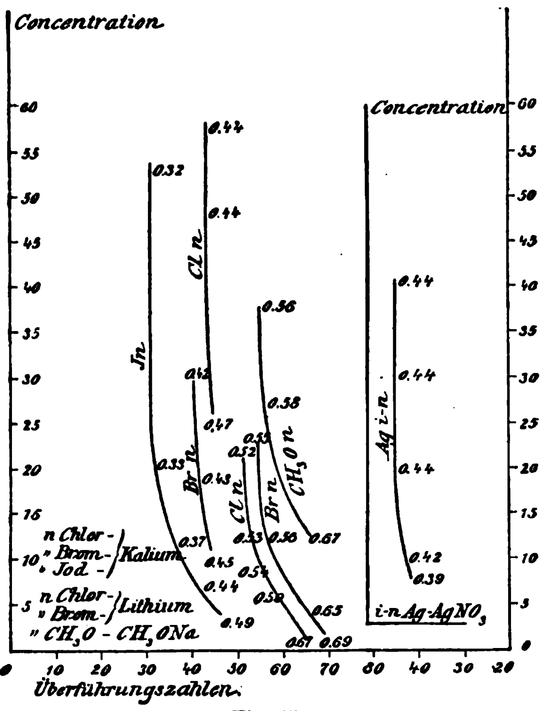


Fig. 47.

1) Physik. Z. 5. 637. 2) Jahrb. 10. 232.

Interesse ist die Tatsache, daß die relative Wanderungsgschw. des Ions OCH_3 etwa von der Größenordnung der Halogenionen ist, während man nach Ansicht des Vf. für ein derartiges kompliziertes org. Anion einen kleineren Wert erwarten sollte.

Im Gegensatz zu Carrara fand Dempwolff für die Überführungszahlen der Anionen in methylalkoholischen Lsgg. durchwegs kleinere Werte als in wäss. Lsgg.

Die Überführungen wurden nach der alten Hittorffschen Methode (mit dem Doppel-H-App. ohne Diaphragmen) gemacht. Temp. etwa 19°. Der zweite Teil der Arbeit bringt die Leitf-messungen, aus denen die Werte Λ_∞ für methylalkoholische Lsgg. (unter teilweiser Benutzung der Zahlen von Völlmer und Zelinsky) abgeleitet wurden. Die folgende Tabelle enthält die berechneten Wanderungsgschw. (bei den Jodsalzen und $AgNO_3$ sind anscheinend Komplikationen eingetreten; die eingeklammerten Werte sind nicht besonders berechnet, sondern von den anderen Salzen übernommen)

KCl		KBr		KJ		LiCl	
u	*v*	*u*	*v*	*u*	*v*	*u*	*v*
51,5	40,5	56,8	41,2	66,6	31,4	37,0	40,0
LiBr		$AgNO_3$		NaJ		$NaCH_3O$	
u	*v*	*u*	*v*	*u*	*v*	*u*	*v*
[37]	41	43,1	54,9	42,3	51,7	[42,3]	53,6

Für die Chloride und Bromide des K und Li ist für methylalkoholische Lsgg. die Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen sichergestellt.

Die Idee, die Gschw. der Ionenbew. direkt durch Beobachtung einer während der Elektrolyse sich verschiebenden Grenze zu messen, rührt von O. Lodge[1] her, durch Whetham[2], Masson[3] und besonders von Abegg und Steele[4] ist dieselbe dann zu einer eleganten Methode zur Messung von Ionenbeww. in wäss. Lsgg. ausgearbeitet worden. E. C. Franklin und Hamilton P. Cady[5] haben nun Ionenbeweglichkeiten in flüssigem Ammoniak nach dieser Methode bestimmt, was mit Rücksicht auf die früher ausgeführten Leitf-messungen in flüssigem NH_3 ein besonderes Interesse hatte.[6]

Die Versuche wurden bei —33° in einem Bade von flüssigem NH_3 angestetlt, dessen Temp. (—34°) bis auf 0,2° konst. gehalten wurde, wozu der bekannte Ostwaldsche Thermoregulator in sinn-

1) British Assoc. Reports **1886**. 389.
2) Phil. Trans. **184**. 337; **186**. 507. 3) Ib. **192**. 331.
4) Z. physik. Chem. **40**. 689. 737; ferner Jahrb. **8**. 172, **9**. 223, woselbst Lit.
5) Am. Chem. J. **26**. 499. 6) Cady, J. Physic. Chem. **1**. 707.

reicher Weise geändert wurde: in die in einem geschlossenen Dewarschen Vakuumgefäß befindliche Badfl. NH_3 taucht ein Luftthermometer, dessen Hg-Masse, falls die Badtemp. höher ist als die gewünschte, automatisch die Verb. des Bades mit einem Raume von niederem Druck herstellt, worauf das NH_3 siedet und die Temp. fällt; ist die Temp. unter —34° gesunken, so wird die Verb. mit dem luftverdünnten Raume unterbrochen. Die eigentliche Messung geschah im wesentlichen wie bei dem von Abegg und Steele ausgearbeiteten Verfahren, welches früher ausführlich besprochen wurde. Als Kationenindikatoren dienten besonders $Hg^{\cdot\cdot}$, ferner $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, als Anionenindikatoren $KMnO_4$, $KAg(CN)_2$, $NH_4C_2H_3O_2$ und Pikrate, welch letztere besonders geeignet waren; es werden nochmals die Bedingungen entwickelt, die an einen brauchbaren Indikator zu stellen sind.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate, v bedeutet die Verd. in Liter/Mol, U_0 und V_0 sind die Gschww. der Ionen in cm/Sek. für das Potentialgefälle ein Volt/cm. Λ_∞ die aus der Untersuchung von Franklin und Kraus entnommenen Endleitff.

$NH_4^{\cdot}$ (aus NH_4NO_3, $\Lambda_\infty=300$)	
v	U_0
6,28	0,00133
14,06	0,00133
58,7	0,00135

$NH_4^{\cdot}$ (aus NH_4J, $\Lambda_\infty=304$)	
29,8	0,00126
31,05	0,00130

$Na^{\cdot}$ (aus $NaNO_3$, $\Lambda=298$)	
4,16	0,00126
4,42	0,00127
9,53	0,00134
11,97	0,00131
35,15	0,00135
59,8	0,00138
62,3	0,00138

$Na^{\cdot}$ (aus $NaBrO_3$, $\Lambda_\infty=276$)	
33,5	0,00131
85,7	0,00130
109,3	0,00135

$Ag^{\cdot}$ (aus $AgNO_3$, $\Lambda_\infty=295$)	
24,2	0,00111

$K^{\cdot}$ (aus KNO_3, $\Lambda_\infty=388$)	
v	U_0
8,02	0,00174
9,61	0,00180
9,62	0,00181
23,52	0,00179
56,2	0,00176
187,5	0,00176

NO_3' (aus NH_4NO_3, $\Lambda_\infty=300$)	
25,17	0,00175

NO_3' (aus KNO_3, $\Lambda_\infty=338$)	
35,6	0,00178
94,6	0,00176

NO_3' (aus $NaNO_3$, $\Lambda_\infty=298$)	
27,0	0,00175
28,8	0,00174
35,6	0,00170

Cl' (aus NH_4Cl, $\Lambda_\infty=304$)	
4,98	0,00309
8,46	0,00280
18,23	0,00229
40,7	0,00222
52,75	0,00217

Cl′ (aus NaCl, $\Lambda_\infty = 302$)

v	U_0
29,45	0,00180
58,5	0,00180

Br′ (aus NH_4Br, $\Lambda_\infty = 304$)

v	U_0
17,01	0,00196
19,1	0,00188
41,75	0,00188

Br′ (aus NaBr, $\Lambda_\infty = 302$)

v	U_0
21,35	0,00176
45,7	0.00172
59,75	0,00178

J′ (aus NH_4J, $\Lambda_\infty = 304$)

v	U_0
60,0	0,00176

J′ (aus KJ, $\Lambda_\infty = 341$)

v	U_0
57,6	0,00161
128,0	0,00164

Im Falle des NH_4NO_3, KNO_3, NaCl, NaBr ist die Gschw. unabhängig von der Verd., bei NH_4Cl und NH_4Br steigt die Überführungszahl beträchtlich mit der Konz. Sodann wird $U_0 + V_0$ mit Hilfe der bekannten Gleichung von Kohlrausch: $U_0 + V_0 = \frac{\Lambda_\infty}{96\,540}$ berechnet und mit den nach obigen Messungen erhaltenen Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist, wie folgende Tabelle zeigt, gut.

Salz	$\Lambda_\infty/96540$	U_0	V_0	$U_0 + V_0$	
NH_4NO_3	0,00311	0,00133	0,00176	0,00309	2,4
KNO_3	0,00350	0,00175	0,00176	0,00351	2,7
$NaNO_3$	0,00309	0,00131	0,00176	0,00307	2,8
NaCl	0,00313	0,00131	0,00180	0,00311	2,7
NaBr	0,00313	0,00131	0,00176	0,00307	2,7
$AgNO_3$	0,00306	0,00111	0,00176	0,00287	2,5

Die letzte Reihe vorstehender Tabelle enthält das Verhältnis von Λ_∞ für NH_3-Lsgg. bei -33^0 zu Λ_∞ für H_2O-Lsgg. bei 18^0.

Schließlich wurde nach der Methode von Masson die Überführungszahl des NO_3 in NH_4NO_3 bestimmt, indem die Gschw. gemessen wurde, mit welcher die beiden Grenzen sich einander nähern; hierbei diente $NH_4C_2H_3O_2$ als Anionindikator, $Hg^{\cdot\cdot}$ als Kationindikator. Die Überführungszahl des NO_3' ergab sich so zu 0,58, woraus sich folgende Überführungszahlen für das Anion berechnen:

NH_4NO_3	KNO_3	$NaNO_3$	NaCl	$AgNO_3$
0,570	0,501	0,574	0,581	0,614.

Überführungserscheinungen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt. R. Lorenz und G. Fausti[1] haben deshalb nach dieser Richtung Versuche angestellt, die sie in ihrer „Notiz über die Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen

1) Z. Elch. **10**. 630.

Salzpaares" mitteilen. Die Versuche wurden in dem von Lorenz und Helfenstein[1] beschriebenen Tonzellenapp. angestellt, der sich in einem elektrisch geheizten Thermostaten befand. Als Elektrolyte dienten Mischungen von $PbCl_2$ mit KCl und NaCl. Quantitative Versuche mit Gemischen von viel KCl und wenig $PbCl_2$ ergaben, daß das Pb bei der Elektrolyse aus dem Kathodenraum auswandert, während die KCl-Menge gleichzeitig zunimmt. Mithin liegt eine Analogie mit dem klassischen Fall der Elektrolyse des Kaliumsilbercyanids von Hittorf vor, in der Schmelze ist ein komplexes Pb-Salz vorhanden. Bei einem Gemisch der ungefähren Zus. $PbCl_2KCl$ wurde die Überführungszahl des K bei 800° zu etwa 0,3 gefunden.

Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen.

Anwendungen in der analytischen Chemie. — F. W. Küster[2] hat früher mit M. Grüters gezeigt, daß sich der Neutralisationspunkt zwischen starken Säuren und Basen durch Leitf. exakter feststellen läßt als durch Indikatoren. Gemeinschaftlich mit W. Geibel[3] haben genannte Forscher ihre für die analytische Chemie wichtigen Untersuchungen fortgesetzt: Azidimetrie und Alkalimetrie durch Leitfähigkeitsmessungen. Die Methode wird dann besonders von großem Nutzen sein, wenn durch Trübungen, Färbungen o. dgl. die Indikatorrk. schwer zu beobachten ist. Zur Ausführung der Methode wird z. B. 10 ccm Säure mit 500 ccm H_2O verdünnt und mit steigenden Mengen $^1/_{10}$ norm. NaOH versetzt; nach Zusatz eines jeden ccm NaOH wird die Leitf. gemessen und die Einstellung auf der Brücke notiert. Bei HCl und H_2SO_4 markiert sich in der graphischen Darst. (cm^3 $^1/_{10}$ NaOH : Einstellung auf der Brücke) der Neutralisationspunkt haarscharf als Schnittpunkt eines abfallenden und aufsteigenden Astes der Kurve. Bei Phosphorsäure, die sich bekanntlich annähernd wie eine einbasische Säure titriert, fällt der Knickpunkt der Leitf-kurve ziemlich genau mit dem Farbenumschlag bei Anwendung von Methylorange zusammen. Knickpunkt und Farbenumschlag verschieben sich etwas mit der Verd. Eine Mischung von $K_2CrO_4 + H_2SO_4$ ließ sich durch Leitf. so titrieren, als ob das Chromat nicht vorhanden wäre; auch bei Anwesenheit von Permanganat ist freie H_2SO_4 elektrisch titrierbar; in beiden Fällen ist die Anwendung eines Indikators ausgeschlossen. Bei schwachen Säuren, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure verfährt man umgekehrt, man

1) Z. anorg. Chem. **36**. 36.
2) Ib. **35**. 454; Jahrb. **10**. 500. 3) Ib. **42**. 225.

läßt die freie Säure in die NaOH einfließen. Ferner gelang es, stark gefärbten Weinessig, sowie die Säure im Rotwein durch Leitf. zu titrieren. Die Bestimmung des MgO sowie einiger Chinaalkaloide (Chinin, Cinchonin usw.) gelang ebenfalls weit besser mit Hilfe der beschriebenen Leitf-methode als durch gewöhnliche Titration.

Löslichkeitsmessungen. — F. Kohlrausch hat aus seinen gemeinsam mit Rose und Dolezalek ausgeführten Leitf-messungen die Löslichkeiten einiger schwerlöslicher Salze in Wasser bei 18° berechnet und teilt die erhaltenen Zahlen mit.[1] Kleiner Druck in der folgenden Tabelle bedeutet, daß die Zahl unsicher ist.

	Leitv. $\varkappa_{18} \cdot 10^6$	Gehalt im Liter	
		mg-Äqu.	mg (wasserfrei)
BaF_2	1530	18,4	1680
SrF_2	172	1,87	117
CaF_2	40	0,42	16
Flußspat	37	0,39	15
MgF_2	224	2,8	76
PbF_2	431	5,2	640
AgCl	1,25	0,010	1,6
AgBr (21°)	0,075	0,00057	1,107
AgJ (21°)	0,0020	0,000015	0,0035
TlCl	1514	12,7	3040
TlBr	192	1,48	420
TlJ	22,3	0,17	56
HgCl	1,2	0,01	2
HgJ_2	0,2	0,002	0,4
$AgJO_3$	11,9	0,14	40
$Pb(JO_3)_2$	6,2	0,067	19
$BaSO_4$	2,4	0,020	2,3
Schwerspat	2,8	0,024	2,7
$SrSO_4$	127	1,24	114
Cölestin	127	1,24	114
Gips	1885	29,9	2040
$PbSO_4$	32,4	0,27	41
$BaCrO_4$	3,2	0,030	3,8
$AgCrO_4$	18,5	0,15	25
$PbCrO_4$	0,1	0,001	0,2
$BaC_2C_4 \cdot 2H_2O$	78,3	0,76	86
SrC_2O_4	54,0	0,52	46
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	9,6	0,087	5,6
$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	200	5,36	300
$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	8,0	0,083	6,4
$Cd \cdot C_2O_4 \cdot 3H_2O$	27,0	0,38	38
$Ag_2C_2O_4$	25,5	0,23	35
PbC_2O_4	1,3	0,010	1,5

1) Z. physik. Chem. **50**. 355.

Aus der Polemik zwischen F. Kohlrausch[1] und G. A. Hulett[2] über Löslichkeit und Korngröße soll nachgetragen werden, daß Kohlrausch natürlich niemals eine Beziehung zwischen Konz. und Feinheit des Korns bezweifelt, was Hulett irrtümlicherweise angenommen hatte. Hulett bemerkt noch, daß der von der Korngröße herrührende Einfluß zu vernachlässigen ist, wenn die Lsl. 2 % und mehr beträgt, bei Gips mit einer Lsl. von 0,2 % kann die Vergrößerung derselben jedoch 20 %, bei $BaSO_4$ sogar 80 % ausmachen. Eine „normal" gesättigte Lsg. stellt Hulett dadurch her, daß er nur große Gipspartikeln verwendet, und das Lsg-wasser über diesen bei konst. Temp. rotieren läßt; so wird von der Seite der ungesättigten wie von der gesättigten Lsg. her der gleiche Zustand erreicht. Näheres s. Jahrb. **10**. 185.

Die Bestimmung der Lsl. auf dem von Kohlrausch angegebenen Wege durch Leitf-messung ist bekanntlich nicht direkt ausführbar, falls das slsl. Salz merklich hydrolysiert ist; in diesen Fällen wird man bisweilen durch geeignete Zusätze die Hydrolyse zurückdrängen, ohne eine weitere Rk., etwa Komplexsalzbildung, zu veranlassen, und somit die Leitf-werte für das nicht hydrolysierte Salz ermitteln können. Für den Fall des $BaCO_3$ haben dieses D. Gardner und D. Gerassimoff[3] in ihrer Abhandlung „Über die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit" gezeigt. Nach diesen Autoren besitzt die gesättigte Lsg. dieses merklich hydrolysierten Salzes bei 18° die Leitf. $28{,}6 \times 10^{-6}$, während Kohlrausch die kleinere Zahl $25{,}5 \times 10^{-6}$ fand. Durch Zusatz von OH'-Ionen wird die Hydrolyse kleiner; es wurden deshalb Leitf-messungen von $BaCO_3$-Lsgg. bei Ggw. von NaOH vorgenommen; wurden von den erhaltenen Werten die Leitff. des H_2O und NaOH abgezogen, so resultierten Werte für $BaCO_3$, die mit steigender Konz. des NaOH kleiner wurden:

Leitf. des NaOH nach Abzug des H_2O	Mittelwert für $BaCO_3$
$14{,}5 \times 10^{-6}$	$23{,}6 \times 10^{-6}$
$69{,}0 \times 10^{-6}$	$15{,}9 \times 10^{-6}$
$117{,}5 \times 10^{-6}$	$13{,}3 \times 10^{-6}$
128×10^{-6}	$12{,}1 \times 10^{-6}$
222×10^{-6}	$9{,}9 \times 10^{-6}$
376×10^{-6}	$8{,}8 \times 10^{-6}$
$629{,}5 \times 10^{-6}$	$6{,}7 \times 10^{-6}$

1) Z. physik. Chem. **47**. 625. 2) Ib. **47**. 357. 3) Ib. **48**. 359.

Durch graphische Extrapolation ergibt sich als Grenzwert bei großer OH'-Ionenkonz. $6{,}0 \times 10^{-6}$. Die eigene Leitf. des unmerklich hydrolysierten $BaSO_4$ ändert sich durch Zusatz von OH'-Ionen nicht wesentlich.

Zustand in Lösungen.

Dissoziation. — Von theoretischem Interesse ist ein vor der Chemical Society am 2. Juni 1904 gehaltener Vortrag von J. W. Walker über „Ionisation und chemische Verbindung"[1], in dem der Vortragende zu dem Resultate kommt, daß Ionisierung nicht immer eine Vorbedingung für das Eintreten einer chem. Rk., sondern häufig als das Resultat derselben zu betrachten sei. Der interessante Vortrag läßt sich schwer im Auszuge wiedergeben.[2]

K. Drucker[3] hat im Anschluß an seine früheren gemeinsam mit Rothmund unternommenen Untersuchungen[4] weitere Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Stoffe angestellt. Hinsichtlich der Ionenbew. des H˙ herrscht bekanntlich noch große Unsicherheit. Kohlrausch setzt diese Konst. bei 18° zu 318 an, Ostwald-Luther hält die kleinere Zahl 314 für richtiger, während sich aus den Überführungsmessungen von Noyes und Sammet die ungewöhnlich große Zahl 330 ergibt. Vf. benutzt nun einen Wert, der mit Hilfe der Diss-konst. der Pikrinsäure berechnet, indem der berechnete Diss-grad mit dem Leitf-werte kombiniert wurde. Es ergab sich so früher für U_H bei 25° 338, jetzt berechnet Drucker U_H bei 18° zu 312. Die Prüfung, ob bei Anwendung dieses Wertes auf starke Elektrolyte eine bessere Konstanz der nach dem Verd-gesetze berechneten k-Werte zu erzielen ist, ergab nun folgendes: Dichloressigsäure und Trichloressigsäure (bei 18°) ergaben erst bei ziemlich hoher Verd. gute Konstt., während bei Trichlorbuttersäure die Konstanz schon bei relativ höheren Konzz. erfüllt war. Ferner wurden mit den genannten Säuren wie früher Verteilungsversuche zwischen H_2O und C_6H_6 gemacht. Die Berechnung der Versuche (s. vor. Jahrb.) ist hier jedoch komplizierter, da auf eine zum Teil beträchtliche Polymerisation der Säuren in C_6H_6 Rücksicht zu nehmen ist; zur Berechnung dieser Komplexkonstt. wurden Gefrierpunktsdepressionen in C_6H_6 gemessen. Für die vier

1) Chem. N. **89**. 294; vgl. Proc. Chem. Soc. **20**. 133 u. J. Chem. Soc. **85**. 1082; auf letztere Arbeiten, die versch. Leitf-messungen in indifferenten org. Medien enthalten, soll später ausführlich eingegangen werden.

2) Die Erwähnung einiger wichtiger Punkte soll später erfolgen.

3) Z. physik. Chem. **49**. 561. 4) Ib. **46**. 827; dies. Jahrb. **10**. 255.

untersuchten Säuren ergaben sich folgende Konstt.: k = elektr. Diss-konst.; $\varkappa$ = Verhältnis der Konz. des undiss. Anteils in H_2O zur Konz. des normalen, nicht polymerisierten Anteils in C_6H_6 (resp. in $CHCl_3$ bei H_2SO_3), K = Assoziationskonst. in C_6H_6.

	k	$\varkappa$	K
Trichloressigsäure	0,2 bis 0,4	17,8	33
Dichloressigsäure	0,0515	20,6	5(?)
$\alpha\alpha\beta$-Tichlorbuttersäure . . .	0,180	0,62	6,9
Schweflige Säure (1 Diss-stufe)	0,016	0,70	—

Schließlich wurde experimentell festzustellen versucht, ob das oben definierte Verteilungsgleichgewicht $\varkappa$ der untersuchten Säuren zwischen H_2O und einem zweiten indifferenten Stoff durch Zusatz einer zweiten starken Säure geändert wird. Zur Berechnung des Diss-gleichgewichtes wurden beide Diss-konstt. als bekannt angenommen. Die Untersuchung der Pikrinsäureverteilung zwischen H_2O und C_6H_6 bei Ggw. von HJO_3 ergab, daß der Verteilungskoeffizient mit steigender Konz. abnimmt. Außer der isohydrischen Beeinflussung des Zusatzes kommt auch noch eine aussalzende Wirkung desselben in Frage, die erst verschwindet, wenn die Konz. der HJO_3 bis auf ca. $^1/_{50}$ norm. gesunken ist. Der HCl scheint bei der Pikrinsäureverteilung zwischen H_2O und C_6H_6 eine größere aussalzende Wirkung zuzukommen. Zu ähnlichen Resultaten gelangt der Vf. durch Messung von Leitf. von Säuregemischen. Nur bei größeren Konzz. konnten in einigen Fällen gegenseitige Beeinflussungen der beiden Säuren konstatiert werden. Unterhalb ca. 0,02 norm. jeder der beiden Säuren scheint im allgemeinen keine derartige Beeinflussung vorhanden zu sein.

Hydratation. — Die Frage nach der Existenz von Hydraten in den wäss. Lsgg. der Elektrolyte ist in letzter Zeit häufig diskutiert[1], allein in keinem Falle mit Sicherheit entschieden worden. H. C. Jones[2] hat nun im Verein mit mehreren Schülern seit etwa 4 Jahren das Verhalten konz. Lsgg. von Elektrolyten hinsichtlich Gefrierpunktsdepression, mol. Leitf., spez. Gewicht und Brechungsexponenten untersucht und daraufhin eine Hydrattheorie zu konstruieren versucht. In der im Berichtsjahre gemeinsam mit H. Getman[3] publizierten

1) s. Jahrb. **10**. 260; s. auch Baur, von den Hydraten in wäss. Lsg., Ahrens, Sammlung VIII, 12. Heft.

2) Jones u. Chambers, Am. Chem. J. **23**. 89 (1900); Chambers u. Frazer, ib. **23**. 512 (1900); Jones u. Getman, Z. physik. Chem. **46**. 244; Am. Chem. J. **31**. 303 (1904); s. a. die vor. Jahrgänge dieses Jahrb.

3) Z. physik. Chem. **49**. 385 (1904); vgl. Berl. Ber. **37**. 1511 (1904).

Arbeit „Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten" wird eine allgemeine Übersicht über die Ergebnisse mitgeteilt. Es wurden etwa 68 Elektrolyte (Li-, Na-, K-, Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Zn-, Cd-, Al-, Cr- und Fe-Salze sowie H_2SO_4) untersucht. Fast alle dieser Elektrolyte geben in konz. Lsgg. eine mol. Gefrierpunktsdepression, welche größer ist als die aus ihrer Diss. berechnete. Die Kurve der Gefrierpunktsdepression $\left(m : \frac{\varDelta}{m}\right)$ weist in fast allen Fällen bei einer Konz. von etwa 0,1 bis 0,2 norm. ein ausgeprägtes Minimum auf, während die Kurven der Leitf. und der Brechbarkeit kein Anzeichen eines solchen erkennen lassen. Die Vf. glauben nun, die beobachteten abnormen Erniedrigungen sowie die Abhängigkeit derselben von der Konz. durch die Annahme erklären zu können, daß besonders in konz. Lsgg. ein Teil des Wassers mit dem gelösten Salz in Verb. ist; unter dieser Annahme sind natürlich die für die Berechnung der mol. Depression in Betracht zu ziehenden Konzz. größer als die scheinbaren, da die Menge des Lsg-mittels geringer geworden ist; das Minimum stellt dann die Konz. dar, bei der die mit der Konz. abnehmende Diss. des Salzes durch die mit der Konz. zunehmende Hydratbildung kompensiert wird.

In einer früheren Arbeit[1] ist gezeigt worden, daß auch die Kurven: Konz.:mol. Siedepunktserhöhung bei konz. Lsgg. ein Minimum besitzen, doch liegt hier das Minimum bei größeren Konzz. als bei der Gefrierpunktskurve. Auch diese Tatsache vermag die Theorie durch die Annahme zu erklären, daß die Hydrate bei höherer Temp. weniger stabil sind, also in der Lsg. „verwittern". Eine auffällige Beziehung besteht nun zwischen der mol. Gefrierpunktserniedrigung und dem Kristallwassergehalt: es ließ sich zeigen, daß Salze, die aus der Lsg. mit der größten Anzahl von H_2O-Mol. auskristallisieren, die größten mol. Depressionen geben. Die Chloride des K, NH_4 und Na, die kein Kristallwasser enthalten, weisen die kleinsten Erniedrigungen auf, LiCl, das mit $2H_2O$ kristallisiert, gibt schon eine beträchtlich größere Erniedrigung, $BaCl_2(2H_2O)$ gibt eine kleinere Depression als $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $MgCl_2$, die sämtlich sechs Mole H_2O enthalten. Die quaternären Chloride $AlCl_3(6H_2O)$, $FeCl_3(6H_2O)$ geben größere Effekte als die vorhin genannten ternären Chloride; ähnliches gilt für die übrigen Halogenide sowie die Nitrate. Ausnahmen bilden $CuCl_2$ sowie einige Zn- und Cd-Salze. Keine der

1) Am. Chem. J. **31**. 342 (1904).

untersuchten Verbb., die ohne Kristallwasser kristallisiert, zeigt in konz. Lsgg. eine sehr große Depression. Vff. versuchen jetzt die Zus. der Hydrate zu berechnen, wozu die Kenntnis des Diss-grades der Elektrolyte, sowie der Dichte der Lsgg. erforderlich ist; ersteren berechnen die Vff. bei sämtlichen konz. Lsgg. mit Hilfe der Beziehung $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Zur Berechnung von μ_∞ wird α für eine verd. Lsg. (verdünnter als dem Minimum der Depressionskurve entspricht) aus den Gefrierpunktsmessungen abgeleitet. Aus der Differenz der berechneten und tatsächlich gefundenen mol. Gefrierpunktsdepression berechnen die Vff. die Anzahl H_2O-Mol. *(M)*, welche von einem Mol des gelösten Salzes bei der Konz. *(m)* gebunden werden. Die Abhängigkeit von *m* und *M* läßt sich durch überraschend glatte Kurven darstellen, aus denen zu ersehen ist, daß die Haloidsalze der alkalischen Erden stärker hydratisiert sind als die des Li und diese wieder stärker als die Haloide der anderen Alkalimetalle; die stärkste Hydratbildung weisen $Fe(NO_3)_3$ und $Cr(NO_3)_3$ auf. Bemerkenswert ist ferner, daß die Konz. der größten Hydratbildung für die versch. Salze annähernd eine Konst. ist, und zwischen 0,2 und 0,6 n. liegt; da bei dieser Konz. die elektrolytische Diss. beträchtlich ist, so scheint den Vff. die Annahme am plausibelsten, daß vorwiegend die Ionen hydratisiert sind, daneben können aber auch die Molekeln Hydrate bilden.

Zum Schluß teilen Vff. Versuche mit, aus denen hervorgeht, daß auch einige Nichtelektrolyte wie Glyzerin und Rohrzucker bei größeren Konzz. (0,2 bis 2,0 n.) beträchtliche Hydratbildung erkennen lassen.

Auf Grund abnorm großer Siedepunktserhöhungen in C_2H_5OH-Lsgg. glauben Jones und Getman auch die Existenz von Alkoholaten des LiCl, $LiNO_3$ in C_2H_5OH-Lsgg. wahrscheinlich gemacht zu haben; s. hierzu die Abhandlung „Existenz von Alkoholaten in alkoholischen Lösungen gewisser Elektrolyte.[1]

Die Jonessche Untersuchung hat eine Entgegnung von W. Biltz[2] gezeitigt „Über Hydrate in wässerigen Lösungen", worin dieser an seine[3] 1902 aufgestellte und von der Jonesschen in mehreren Punkten wesentlich abweichende Hydrattheorie erinnert. Biltz konnte in Übereinstimmung mit anderen Forschern die nach osmotischer Methode gefundenen Abweichungen elektrolytisch stark diss. Salze vom Massenwirkungsgesetze durch die Annahme gewisser Rkk. beim

1) Am. Chem. J. **32**. 338. 2) Ber. **37**. 3036 (1904).
3) Z. physik. Chem. **40**. 185, 1902, vgl. Jahrb. **9**. 143.

Lsg-vorgange erklären; als solche kommen Hydratation, Autokomplexsalzbildung und Hydrolyse in Betracht. Sodann weist Biltz auf die irrtümliche, auch von Jones vertretene Auffassung hin, daß die Hydrate nur in konz. Lsgg. bestehen, in verd. Lsgg. aber zerfallen sollten. Schon Nernst hat vor zehn Jahren in seinem Lehrbuch bewiesen, daß eine zunehmende Hydratisierung mit steigender Konz. in direktem Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz steht. Mit Recht wendet sich Biltz u. a. auch gegen die Art der Berechnung der Zus. der Hydrate, wobei Jones (s. vorvoriges Ref.) den Dissgrad bis zu Konzz. 2,6 n. aus Leitf-messungen ableitet.

G. Bruni und G. Manuelli[1] suchten in ihrer Arbeit „Über den Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln" mit Hilfe der kryoskopischen Methode die Frage zu entscheiden, ob gewisse anorg. hydratisierte Salze in Urethan- und Acetamid-Lsgg. in wasserfreiem oder teilweise entwässertem Zustande enthalten sind. Für die Urethan-Lsgg. ergab sich folgendes: $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ besitzen in Urethan gelöst einfache Mol-größe. Wasser ergab in Urethan nahezu normale Werte der Depression; werden die genannten Metallsalze in wasserhaltigem Zustande in Urethan gelöst, so bleibt ein Teil des Wassers mit dem Salz verbunden. Das stark dissoziierende Acetamid (hohe DC [Walden]) vermag $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ weitgehend zu diss., die Hydrate $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ enthalten in Urethanlsg. sämtliches Wasser in freiem Zustande.

F. W. Küster und W. Kremann[2] haben ihre Untersuchungen über die Salpetersäure, auf die schon im vorigen Jahrbuch[3] hingewiesen, ausführlich mitgeteilt: „Über die Hydrate der Salpetersäure (eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann)". Nach diesen Versuchen existieren nur die beiden Hydrate $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und HNO_3H_2O, nicht aber Erdmanns 3-, 4-, 5- und 8basischen Salpetersäuren. Nach Erdmann soll die Orthosäure $N(OH)_5$ bei -15^0 unverändert verdampfen; indem Vf. Säuren von 61,76 bis 77,18 % HNO_3 in einem trockenen Luftstrome bei -15^0 und 60 cm Minderdruck zum Verdampfen brachten, beobachteten sie, daß eine Säure von 63,64 % HNO_3 sich konz., erst eine Säure von 66,1 % gibt ein gleich starkes Destillat, während Säuren von 70,6 bis 77,8 % konzentriertere Destillate liefern. Die „achtbasische Säure Erdmann"

1) Z. Elch. **10**. 601; über eine ähnliche Arbeit von Lobry de Bruyn s. Jahrb. **10**. 227.

2) Z. anorg. Chem. **41**. 1 (1904). 3) s. S. 260.

soll sich nach letzterem durch Zähflüssigkeit auszeichnen; daß dieses nicht der Fall ist, bewiesen Vff. durch besondere Reibungsversuche, aus denen hervorgeht, daß eine Salpetersäure von 65% bei +15° und —15° den größten Reibungskoeffizienten besitzt, nicht aber die sogen. achtbasische Säure Erdmanns; die Mischung $2\,HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ zeigt im Gegensatz zu Erdmann keine einheitliche Kristallisation. Die ersten bei —39° erscheinenden Kristalle schmolzen erst bei etwa —19° und sind das Trihydrat. Ebenso existiert die vierbasische Säure $O[NO(OH)_2]_2$ nicht, während Erdmanns dreibasische Säure $ON(OH)_3$ nichts anderes als das längst bekannte Hydrat HNO_3H_2O ist.

Zur Untersuchung der Hydrate haben die Vff. die genaue Gefrierpunktskurve $HNO_3—H_2O$ festgelegt, indem die Schmelzpunkte der Mischungen im Beckmannschen App. ermittelt wurden; die Temp. wurde thermoelektrisch gemessen. Die Erstarrungskurve wies zwei Maxima auf entsprechend den Hydraten $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ (53,84 Gewichtsproz. HNO_3, Schmelzpunkt —18,5°) und $HNO_3 \cdot H_2O$ (77,77% HNO_3, Schmelzpunkt —38°). Die Kurve zeigt ferner durch drei Minima drei Kryohydrate an: —43° (Eis, $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$), —42° ($HNO_3 \cdot 3\,H_2O$, $HNO_3 \cdot H_2O$), —66° ($HNO_3 \cdot H_2O$, HNO_3). Das gleiche Resultat bezüglich der Hydrate lieferte die Messung der Leitf. von $HNO_3—H_2O$-Gemischen bei —16°. Eine Säure von 11 Mol-proz. HNO_3 zeigt bei —16° ein Maximum der spez. Leitf. Die Kurven: % HNO_3 : spez. Leitf. sowie % HNO_3 : mol. Leitf. weisen in der Nähe von 25 und 50% HNO_3 Abweichungen auf, die dafür sprechen, daß die beiden Hydrate bei —16° zum Teil auch im flüssigen Zustande existieren. Auch dilatometrische Messungen wiesen lediglich auf die Existenz des Mono- und Trihydrates hin.

J. Livingstone, R. Morgan und C. W. Kanolt[1] versuchen in ihrer Abhandlung „Verbindungen der Lösungsmittel mit den Ionen“ das Massenwirkungsgesetz auf die Diss. eines Salzes anzuwenden, dessen Ionen mit dem Lsg-mittel Komplexionen bilden. Auf diese Arbeit wird später zurückzukommen sein, wenn experimentelles Material beigebracht ist.

Vaillant[2]: „Über die Dichte wässeriger Salzlösungen als additive Eigenschaft der Ionen und die Existenz hydratisierter Ionen“. Vf. zeigt, daß die Dichte wäss. Salzlsgg. als Summe zweier für Kation und Anion charakteristischer Moduln betrachtet werden kann. Ist s_0 die Dichte des H_2O bei t^0, s die einer wäss. Salzlsg., welche n g-Äqu. pro Liter eines Salzes vom Äqu-gewicht E

---

1) Z. physik. Chem. 48. 365. 2) C. r. 138. 1210.

enthält, ist ferner k die Zahl der H_2O-Molekeln, welche von dem Salz gebunden werden, und φ das Vol. eines g-Äqu. des in der Lsg. befindlichen Hydrats, so gilt:

$$\frac{E + k \cdot q}{s_0} = \frac{100\left(\frac{s}{s_0} - 1\right)}{n} = A.$$

k, φ und A sind Funktionen von t und n. Die für die Ionen berechneten A-Werte schwanken um einen Mittelwert: für A_{NO_3} findet z. B. der Vf.:

	K	Na	NH_4	½ Ba	½ Sr	½ Ca	½ Mg
A_{NO_3} . . .	44,2	43,9	44,7	42,5	43,9	46,4	45,5
	½ Cd	½ Zn	½ Co	½ Ni	½ Cu	⅓ Fe	Mittel
A_{NO_3} . . .	45,6	48,2	43,7	43,5	42,4	47,8	45,8

Die Entfernung vom Mittelwert ist um so geringer, je weniger das Salz hydratisiert ist. Für H findet der Vf. zwei versch. Reihen von Moduln, je nachdem die Dichte einer anorg. (starken) oder org. (schwachen) Säure zu Grunde gelegt wird. Vf. leitet noch folgende Schlüsse aus seiner Theorie ab: 1. Die Bildung eines Elektrolyten geschieht aus den Ionen ohne merkliche Kontraktion. 2. Im allgemeinen sind die Ionen anhydrisch ($k = 0$). 3. Die mehrwertigen Ionen haben ein sehr kleines Vol. $E - A$ und sehr große Dichte $\frac{E}{E - A}$. 4. Die einwertigen Anionen haben eine ungefähr bei 5 liegende Dichte, für die einwertigen Kationen ist der Wert etwa 2. H, Li und NH_4 machen Ausnahmen.

Zustand anorganischer Verbindungen. — Die Untersuchung von R. Luther[1] „Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids" bringt einen wertvollen Beitrag zur Frage nach der Konstitution der Sublimatlsgg. Daß die Hydrolyse der Sublimatlsgg. nur gering sein kann, geht schon aus den sehr kleinen Werten der Leitf.[2, 3] hervor. Auf Grund der Tatsache, daß Sublimatlsgg. deutliche $H^{\cdot}$-Ionenrk. geben, wurde von Ley[2] angenommen, daß die gesamte Leitf. von der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure herrühre und so ein oberer Grenzwert für die Hydrolyse des Sublimats berechnet. Auf Grund der Morseschen Messung der Diss-konst. des Sublimats im Sinne der Gleichung:

$$HgCl_2 = HgCl^{\cdot} + Cl'$$

1) Z. physik. Chem. **47**. 107; vgl. M. S. Sherill, ib. **47**. 103.
2) Ley, ib. **30**. 247.
3) Kahlenberg, J. Physic. Chem. **1901**. 349.

sowie der Leitf-messungen von Ley (25°) konnte Luther berechnen, daß mindestens 70 % der Leitf. des Quecksilberchlorides ($v = 16$) durch Hydrolyse bedingt sind, welche im Sinne der Gleichung:

$$2HgCl_2 + H_2O = (HgCl_2 \cdot HgO) + 2H^{\cdot} + 2Cl',$$

also unter Bildung eines basischen Salzes verläuft, da sich der Ausdruck $\varkappa\sqrt[3]{v^2}$ als konst. erweist ($\varkappa$: spez. Leitf., v : Verd. des $HgCl_2$). Auch auf die bei 95° angestellten Messungen von Kahlenberg war die Formel anwendbar. In der gesättigten Sublimatlsg. sind nach Luther (l. c.) im wesentlichen sechs versch. Molekül- resp. Ionenarten vorhanden und zwar bei 25° in folgenden Konzz.:

$(HgCl_2)$	$(HgCl)^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	Cl'	$Hg^{\cdot\cdot}$	$(HgCl_4)''$
$2{,}6 \times 10^{-1}$	$1{,}5 \times 10^{-4}$	$3{,}3 \times 10^{-4}$	$4{,}8 \times 10^{-4}$	1×10^{-8}	5×10^{-6}.

Sublimat ist somit ein Salz, welches sowohl geringe elektrolytische als auch hydrolytische Diss. zeigt. Falls man von der ersteren absieht, muß sich Quecksilberchlorid qualitativ wie eine Salzsäure von äußerst geringer Diss-konst. verhalten, es muß deshalb sowohl die H-Ionenkonz. durch Cl-Ionen als auch die Cl-Ionenkonz. durch H-Ionen zurückgedrängt werden können, was auch in der Tat der Versuch entscheidet.

Fr. Auerbach[1]: „Der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen". Von schwachen Säuren, die teils in gebundenem, teils ungebundenem Zustande in Mineralquellen enthalten sind, kommt in erster Linie Kohlensäure in Betracht. Zieht man von der Summe der Kationen diejenige der starken Anionen Cl' usw. ab, so gibt die Differenz die Konz. der $[HCO_3]'$-Ionen an, der Rest gegen die Gesamt-CO_2 ist als frei zu betrachten; verwickelter wird die Rechnung, wenn noch eine zweite schwache Säure, H_2S, zugegen ist. Die von Fresenius u. a. vorgeschlagenen analytischen Methoden zur Bestimmung des freien und gebundenen H_2S versagen, jedoch führt, wie Vf. zeigt, eine Rechnung zum Ziel. Aus den Diss-isothermen für $CO_2 : K_C$ und $H_2S : K_S$ kann man sofort ableiten:

$$\frac{[HS']}{[H_2S]} = \frac{K_s [HCO_3']}{K_c [H_2CO_3]}.$$

Für K_C wurde der von Walker und Cormack[2] gefundene Wert $3{,}04 \times 10^{-7}$ angenommen, K_s wurde vom Vf. zu $0{,}906 \times 10^{-7}$ bestimmt. Ist C das Gesamt-CO_2, S der Gesamt-H_2S, c das freie CO_2, $c' = [HCO_3']$, s der freie H_2S, $s' = [SH']$, ist ferner d die Summe

1) Z. physik. Chem. **49**. 217; Balneolog. Ztg., 15. Jahrg., Nr. 29.

2) Ib. **32**. 137.

der für HS' und HCO_3' verfügbaren Kationen, so gelangt man mit Hilfe der Beziehungen:

$$c + c' = C,\ s + s' = S,\ c' + s' = d,\ \frac{s'}{s} = 0{,}3\frac{c'}{c}\ \text{zu}$$

$$s = \frac{C + 1{,}7S - 0{,}7d}{1{,}4} \pm \sqrt{\left(\frac{C + 1{,}7S - 0{,}7d}{1{,}4}\right)^2 - \frac{S}{0{,}7}(C + S - d)},$$

woraus sich s', c und c' leicht berechnen lassen. Vf. gibt einige Beispiele: In der Schwefelquelle zu Langenbrücken berechnet sich der Gehalt an freiem H_2S zu 0,365 Millimol, der an gebundenem H_2S zu 0,188 Millimol. Im Stahlbrunnen zu Langenschwalbach ist der Gehalt an freier CO_2 so groß, daß der H_2S als völlig frei angenommen werden kann; das entgegengesetzte Verhalten zeigt die Landecker Wiesenquelle. Sind die noch schwächeren Säuren, Borsäure, Kieselsäure und Titansäure, vorhanden, so sind diese bei irgendwelchen erheblichen Mengen freier CO_2 als völlig frei zu betrachten.

Eine große Zahl qualitativer Beobachtungen über „Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen" hat Naumann[1] in Verein mit Schülern gesammelt. Da die Diss. der Salze und ferner die Lsl-verhältnisse der Rk-produkte in nichtwäss. Lsgg. häufig ganz andere sind, als in wäss., so ist auch bisweilen ein von den wäss. Lsgg. abweichender Rk-verlauf zu erwarten, was die Versuche in der Tat ergaben. Als Lsg-mittel wurden Äthylacetat, Aceton und Pyridin untersucht, in denen eine große Zahl von Salzen lsl. sind. Es seien einige Beispiele hervorgehoben: Lsg-mittel: Äthylacetat. Eine Lsg. von $HgCl_2$ gibt mit $SnCl_2$: Niederschlag von Hg_2Cl_2; mit H_2S entsteht: $HgCl_2$, $2HgS$; NH_3 erzeugt: $HgCl_2 2NH_3$. Lsg-mittel: Aceton. Eine Lsg. von $CuCl_2$ wird von $SnCl_2$ zu $CuCl$ reduziert; eine Lsg. von $HgCl_2$ wird von HN_3 gefällt unter Bildung von $HgCl_2 2NH_3$; $SnCl_2$ gibt Hg_2Cl_2; $AgNO_3$: $Hg(NO_3)_2 + 2AgCl$.

Auf Anregung Naumanns hat ferner J. Schröder[2] das „chemische und physikalisch-chemische Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin" genauer untersucht. Einige Ergebnisse der Arbeit mögen hier Platz finden. Quecksilbersalze: Alle Hg-Haloide sowie das Cyanid vereinigen sich mit Py zu Verb.: $HgX_2 2Py$.[3] Die Lsl. der Salze nimmt zu in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid. Die Mol-gewichtsbestimmungen

---

1) Berl. Ber. **37**. 3600, 4328, 4609.

2) Habilitationschrift, Gießen 1904.

3) s. a. Werner, Z. anorg. Chem. **15**. 21.

lieferten mit Ausnahme des $HgCl_2$ für alle Hg-Salze zu hohe Werte. Durch H_2S wird aus den Lsgg. der Hg-Salze rotes HgS gefällt. Die mol. Siedepunktserhöhung des Py wurde zu 28,5 gefunden. Auf die Untersuchung einiger Ag-, Cu- und Fe-Salze sei hiermit verwiesen.

Zustand organischer Verbindungen. — Die fundamentalen Gleichgewichtsgleichungen für die amphoteren Elektrolyte (a. E.) vom Typus der Aminoessigsäure sind schon von Bredig[1] aufgestellt worden und im Anschluß daran hat Winkelblech[2] eine größere Zahl a. E. sowohl auf ihre Säure- als Basisnatur untersucht. Eine sehr gründliche rechnerische Bearbeitung des Problems ist neuerdings von J. Walker[3] vorgenommen: Theorie der amphoteren Elektrolyte und hat zu wertvollen Aufschlüssen geführt. Werden die versch. Molekül- und Ionengattungen eines a. E. HXOH mit

$H^{\cdot}$	OH'	XOH'	$XH^{\cdot}$	HXOH	X	bezeichnet und sind die Konz.:
a	b	c	d	e	f,	

so ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes folgende Gleichungen:

1. $a \cdot b = k$ (Wasser).
2. $a \cdot c = k_s \cdot e$ (a. E. als Säure); $ac = k_s \cdot u$ (2a).
3. $bd = k_b \cdot e$ (a. E. als Base); $bd = k_b \cdot u$ (3a).
4. $cd = af^2$ (aus der Gleichung: $HX^{\cdot} + XOH' = 2X + H_2O$).

Nun muß die hydratische Form HXOH stets ein konst. Bruchteil der wasserfreien Form X sein, wodurch die Gleichungen 2 und 3 auch in der Form 2a und 3a geschrieben werden können, wo u die gesamte Masse des undiss. Stoffes bedeutet. Ferner ist:

5. $a + d = b + c$ und daraus:
6. $a^2 = \dfrac{k + k_s \cdot u}{1 + \dfrac{k_b}{k} \cdot u}$.

Nach Berechnung von a kommen wir mit Hilfe der Gleichungen 1 bis 5 zur Kenntnis von b, c und d und damit von sämtlichen oben genannten Mol-gattungen.

Die wichtigsten Folgerungen aus der Gleichung 6 sind folgende:

1. Das elektrische Leitv. ist kein Maß für die Ionisation des a. E., wenn dieser, wie früher üblich, als gewöhnlicher binärer Elek-

1) Z. Elch. **6**. 34. 2) Z. physik. Chem. **36**. 546.

3) Z. physik. Chem. **49**. 82; Proc. Lond. R. Soc. **73**. 155; **74**. 271; s. auch das von R. Abegg geschriebene treffliche Ref., Z. Elch. **1904**. 187; ferner G. Bredig, Berl. Ber. **37**. 4140 und die Bemerkungen von Winkelblech; Z. Elch. **1904**. 293.

trolyt behandelt wird; außer dem H˙-Ion ist noch das Ion HX˙ vorhanden, dessen Konz. weit größer als die des H˙-Ions sein kann und dessen Bew. etwa nur $^1/_5$ von der des H˙-Ions betragen wird.

2. Ist $k_s = k_b$, sind also die basischen und sauren Eigenschaften des a. E. gleich stark, so wird $a = b$ und daraus folgt nach Gleichung 5, daß die Konz. des H- und OH-Ions gleich der im reinen H_2O ist, die Substanz reagiert demnach vollkommen neutral.

3. Sind die basischen Eigenschaften des a. E. verschwindend klein, so geht Gleichung 6 in $a^2 = k + k_a u$ über, welche das Ostwaldsche Verd-gesetz in seiner allgemeinen Form (mit Berücksichtigung der Diss. des H_2O) darstellt.

Haben also $\frac{k_b}{k}$ und u endliche Werte, so wird der a. E. nicht strenge dem Ostwaldschen Gesetz folgen; bei den von Winkelblech gemessenen a. E., bei denen durchschnittlich $\frac{k_b}{k} = 100$ war, konnte auch tatsächlich aus den Leitf-werten für die üblichen Verdd. eine Konst. nicht berechnet werden. Um den Einfluß selbst geringer basischer Eigenschaften bei den a. E. zu zeigen, wurden die Konzz. der Ionen a und d bei Annahme bestimmter Werte von k_a und k_b berechnet. Folgende Tabelle bezieht sich auf a. E., bei denen die Säurekonst. 10^{-5} und die Basenkonstt. $1,2 \times 10^{-14}$, $1,2 \times 10^{-13}$, $1,2 \times 10^{-12}$ und $1,2 \times 10^{-11}$ sind. (Konzz. mit 10^5 multipliziert.)

v	$k_b/k = 0$		$k_b/k = 1$		$k_b/k = 10$		$k_b/k = 100$		$k_b/k = 1000$	
	H˙	HX˙	H˙	HX˙	H˙	HX˙	H˙	HX˙	H˙	HX˙
1	316	0	224	223	95,3	943	31,5	2960	9,99	8330
10	100	0	95	8,5	70,5	69,5	30,1	283	9,94	830
100	31,2	0	31,0	0,3	29,7	2,9	22,1	20,6	9,49	79
1000	9,5	0	9,5	0,0	9,4	0,1	9,06	0,8	6,79	5,5

Die Tabelle lehrt, daß mit zunehmendem Basencharakter die innere Salzbildung zunimmt, d. h. die Konz. der Ionen HX˙ auf Kosten der H˙-Ionen größer wird, und zwar wird durchwegs mit wachsendem v HX˙ kleiner. Das innere Salz zerfällt also mit abnehmender Konz. Von Interesse ist der Umstand, daß selbst in dem Falle, wo die Säurekonst. millionmal so groß ist als die Basenkonst. ($k_b/k = 1000$), die Konz. der H˙-Ionen nur etwa $^1/_{10}$ des Wertes einer gewöhnlichen Säure mit gleicher Konst. beträgt ($v = 10$). Diese weitgehende innere Salzbildung wurde bis jetzt bei der Berechnung der Diss-konst. der a. E. mit Hilfe der Leitf. nicht genügend berücksichtigt. Walker berechnet nun unter Zugrundelegung der Werte der letzten Tabelle die „Kon-

stanten" unter der Annahme, daß nur die Ionen H˙ und XOH′ vorhanden sind; für die Wanderungsgschw. der Ionen XH˙ wird $^1/_5$ und $^1/_6$ der Gschw. des H˙ gesetzt (25°; rec. S. E.). In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Konstt. k_0 mit 10^5 multipliziert.

v	$k_b/k = 0$		$k_b/k = 1$		$k_b/k = 10$		$k_b/k = 100$		$k_b/k = 1000$	
	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$
10	1,0	1,0	0,944	0,938	0,718	0,679	0,756	0,602	3,15	2,22
100	1,0	1,0	0,992	0,991	0,947	0,940	0,700	0,662	0,65	0,52
1000	1,0	1,0	0,993	0,993	0,991	0,988	0,936	0,930	0,67	0,63

Für $\frac{k_b}{k} = 1$ sind die scheinbaren Konstt. mit den wahren identisch, für andere Werte von $\frac{k_b}{k}$ kann jedoch von einer Konstanz von k_0 keine Rede mehr sein. Die von Ostwald und Winkelblech für o-Amidobenzoesäure erhaltenen Zahlen zeigen nun in der Tat den von der Theorie geforderten Verlauf; $\frac{k_b}{k}$ bestimmte Winkelblech für diese Säure zu 112. Die Resultate sind in folgender Tabelle untergebracht.

$k_b/k = 112$, $k_s = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$, μ_∞ H˙, XOH′ = 357, μ_∞ HX˙, XOH′ = 70.

v	H˙ × 10^5	HX˙ × 10^5	μ ber.	μ beob.	k_0 ber.	k_0 (O.)	k_0 (W.)
64	23,9	40,1	7,26	7,21	0,66	0,66	0,65
128	20,3	16,6	10,8	10,8	0,74	0,74	0,74
256	16,3	6,6	16,1	16,2	0,83	0,84	0,84
512	12,3	2,5	23,6	23,6	0,89	0,91	0,92
1024	9,0	0,89	33,8	33,7	0,97	0,97	0,96

Die Forderungen der Theorie sind somit glänzend erfüllt, auch die Berechnung der p-Säure ergab eine gleich gute Bestätigung der Walkerschen Theorie, die zweifellos noch weiterer Anwendung auf andere org. Elektrolyte fähig ist. Vgl. hierzu die zweite Abhandlung Walkers sowie das zitierte Ref. Abeggs.

Im Anschluß an die a. E. sei kurz die Frage nach der Konstitution der Kakodylsäurelösungen[1] besprochen. Diese Verb. ist ähnlich manchen mehrwertigen Metallhydroxyden ebenfalls als a. E. zu betrachten und zwar auf den Typus YOH zu beziehen: in saurer Lsg. ist das Ion (Y)˙ resp. (YOH_2)˙, in alkalischer Lsg. das Ion (YO)˙ beständig.

Was zunächst den basischen Charakter der Kakodylsäure betrifft, so ist dieser von v. Zawidzki[2] zweifellos stark überschätzt

1) Vgl. Jahrb. **10**. 264. 2) Berl. Ber. **37**. 2289, s. a. **37**. 153.

worden. Aus der Messung des Birotationsrückganges der Glukose bei Ggw. von Kakodylsäure hatte Zawidzki für die $^1/_{10}$ n. Lsg. die Konz. der OH'-Ionen zu $1,62 \times 10^{-7}$ abgeleitet, ein Wert, der jedoch wegen der Beziehung $[H^{\cdot}] \times [OH'] =$ konst. unmöglich ist.

Sodann hat Hantzsch in seiner Abhandlung: Berichtigungen zu Herrn v. Zawidzkis Arbeit über Kakodylsäure[1] die von Zawidzki geäußerte Ansicht aufs schärfste widerlegt, daß die Kakodylsäure eine ψ-Säure ist. G. Wiegner bestimmte auf Veranlassung von Hantzsch die Hydrolyse der $^1/_{40}$ n. Lsg. von Na-Kakodylat zu 0,097 %, während sich unter Zugrundelegung des Wertes $4,2 \times 10^{-7}$ für die Diss-konst. der Säure eine Hydrolyse von 0,11 % berechnet. In Anbetracht des geringen Umfanges der Hydrolyse ist die Übereinstimmung genügend. Kakodylsäure ist demnach eine völlig normal sich verhaltende Säure, die auch, wie Hantzsch fand, ein durchaus beständiges gut kristallisiertes NH_4-Salz bildet. Die Frage nach der Basizität der Säure ist ebenfalls durch Hantzschs Untersuchung beantwortet: indem sich Kakodylsäure in konz. Lsg. bei Ggw. von OH'-Ionen nicht strenge als einbasische Säure verhält. Wie durch Leitf-messungen bewiesen wurde, wird in dem System $(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH$ eine geringe Menge OH'-Ionen gebunden. Die Differenz zwischen der gefundenen Leitf.: $(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH$ und der additiv berechneten beträgt für $v = 9,6$ etwa 25; ein analoger Versuch bei dem System $CH_3CO_2Na + NaOH$ ergab die Differenz 15. Mithin ist eine geringe Tendenz der Säure, zweibasisch aufzutreten, vorhanden, die jedoch bei größerer Verd. nicht mehr wahrnehmbar ist.

Als Base bildet Kakodylsäure Salze, die nicht dem Typus $(CH_3)_2AsO \cdot X$, sondern dem Typus $(CH_3)_2As(OH)_2X$ angehören, sich also von dem Trihydrat $(CH_3)_2As(OH)_3$ ableiten. Die Annahme Zawidzkis, daß die Diss-konst. der Kakodylsäure als Base $4,05 \times 10^{-13}$, also stärker als Dimethylpyron ($k = 2,7 \times 10^{-13}$) sei, ist ebenfalls nach Hantzsch unrichtig; danach müßte das Chlorhydrat der letzten Base wegen größerer Hydrolyse besser leiten als Kakodylsäure + HCl, während der Versuch entschied, daß gerade das Umgekehrte der Fall ist:

HCl		Kakodylsäure + HCl Messung v. Zawidzki	HCl		Dimethylpyron + HCl Messung v. Graf
v	μ	μ	v	μ	μ
16	368	220	16	370	353
32	374	259	32	382	369
64	379	300	64	390	379

1) Berl. Ber. **37**. 2705, s. a. **37**. 1076.

Der Widerspruch läßt sich nur so lösen, daß die beiden Salze Dimethylpyron + HCl und Kakodylsäure + HCl sich nicht miteinander bez. ihrer Diss-verhältnisse vergleichen lassen; das in der Lsg. von Kakodylsäure + HCl vorhandene Salz ist abnorm diss. und dem $AsCl_3$ und $HgCl_2$ vergleichbar; die Beziehungen zwischen den versch. Salzen der Kakodylsäure lassen sich nach Hantzsch durch folgendes Schema darstellen:

Kakodylsäure: „Kakodylbase" (Alkohol)

$$(CH_3)_2AsO_2H \rightleftarrows (CH_3)_2As(OH)_3$$

$$\downarrow \quad \text{wäss. Lsg.} \quad \downarrow$$

$$(CH_3)_2AsO_2' + H^{\cdot} \quad (CH_3)_2As(OH)_2^{\cdot} + OH'$$

$$NaOH \qquad HCl$$

$$\downarrow \qquad \downarrow$$

$$(CH_3)_2AsO_2Na \qquad (CH_3)_2As(OH)_2Cl.$$

Zu dem gleichen Resultat wie Hantzsch, daß Kakodylsäure keine ψ-Säure ist, kommen auch P. Th. Muller und Ed. Bauer[1]. Über Kakodylsäure und die amphoteren Elektrolyte, wo der Beweis mit Hilfe der optischen Methode (Bestimmung der Mol-Refraktion) geführt wird.

Sehr genaue Leitf-messungen der wäss. Kakodylsäurelsgg. verdankt man J. Johnston[2], „Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure". Das Lsg-wasser besaß eine Leitf. von $0{,}65 \times 10^{-6}$. Die Werte sind:

v	8	16	32	64	128	256
Λ	0,61	0,87	1,31	1,98	2,97	4,44
$k_0 \cdot 10^7$	3,71	3,86	4,28	4,90	5,53	6,19

(Zawidzki hatte früher den von der Verd. nahezu unabhängigen Wert $4{,}2 \times 10^{-7}$ gefunden.)

Aus der Tatsache, daß die Ostwaldschen Konstt. k_0 mit steigender Verd. größer werden, schließt der Verf. auf den amphoteren Charakter der Kakodylsäure. In der Tat kann er auch unter Benutzung des Wertes $k_b/k = 32$ (s. die Walkersche Arbeit S. 279) k_0-Werte berechnen, die mit den gefundenen gut übereinstimmen. Bei der Unsicherheit des k_b-Wertes für die Kakodylsäure sei von der Wiedergabe von Zahlen abgesehen.

Pseudosäuren sind nach der Definition von Hantzsch[3] Wasserstoffverb., die bei der Salzbildung unter Atomverschiebung eine konstitutive Änderung erleiden:

$$R{<}^{O}_{H} \rightarrow (R_1 - O)' + H^{\cdot}$$

ψ-Säure Ionen der echten Säure.

1) C. r. **138**. 1099. 2) Ber. **37**. 3625.

3) Berl. Ber. **32**. 575; **32**. 3066, s. auch Jahrb. **9**. 160.

Eine diagnostische Rk. zur Erkennung von ψ-Säuren hat man in der sog. abnormen Hydrolyse. Bekanntlich gilt für die Hydrolyse eines stark diss. Alkalisalzes einer schwachen Säure die Gleichung von Arrhenius:

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{K_4}{K_3} = \frac{\text{Diss-konst. des } H_2O}{\text{Diss-konst. der Säure}}.$$

Zeigt nun ein Na-Salz eine geringere hydrolytische Spaltung (x), als man nach dem Werte K_3 zufolge obiger Gleichung erwarten sollte, so ist die H-Verb. eine ψ-Säure. Als Beispiel diene Phenylnitromethan: $C_6H_5CH_2NO_2$, ein fast neutraler Stoff mit unmeßbar kleiner Affinitätskonst., dessen Na-Salz jedoch keine merkliche Hydrolyse aufweist, letzteres leitet sich von der ψ-Säure: $C_6H_5CH \cdot NO \cdot OH$ (Phenylisonitromethan) ab, welche in diesem Falle auch isolierbar ist.

In einer wichtigen theoretischen Arbeit „Zur Theorie der Pseudosäuren" hat nun H. Kauffmann[1] den Nachweis geführt, daß die obige von Hantzsch auf empirischem Wege gefundene abnorme Hydrolyse nicht mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes in Einklang zu bringen ist: Gleichgültig ob sich ein Stoff als ψ-Säure oder als wahre Säure verhält, die Hydrolyse muß stets normal sein.[2]

Sind die Formen der ψ- und echten Säure $P_1 P_2$ und die zugehörigen Ionen $R_1 R_2$, sind ferner die Konzz. sämtlicher in der Lsg. vorhandenen Stoffe durch folgende Bezeichnungen gegeben:

Stoffe . . .	P_1	P_2	R_1	R_2	$H^\cdot$	$Na^\cdot$	OH'
Konzz. . .	p_1	p_2	r_1	r_2	h	n	o

so gilt, da sowohl die undiss. Formen als auch die Ionen im Gleichgewicht sein müssen:

$$P_1 \rightleftarrows P_2 \qquad R_1 \rightleftarrows R_2$$
$$p_2 = \alpha p_1 \qquad r_2 = \beta r_1$$

wo α und β die bez. Gleichgewichtskonstt. sind. Für die freien Säuren gelten die folgenden Beziehungen:

$$R_1 + H^\cdot = P_1 \qquad R_2 + H^\cdot = P_2$$
$$r_1 h = k_1 p_1 \qquad r_2 h = k_2 p_2.$$

Setzt man nun für eine Zahl k die Beziehung fest:

$$k = \frac{h(r_1 + r_2)}{p_1 + p_2},$$

1) Z. physik. Chem. 47. 618; s. ferner v. Zawidzki, Berl. Ber. 37. 2298 und die Entgegnung von Kauffmann, ib. 2468.

2) Dieses ändert natürlich nichts an der Tatsache, daß die abnorme Hydrolyse nach wie vor als Mittel zur Erkennung von ψ-Säuren brauchbar ist.

so läßt sich mit Hilfe der vorstehenden Gleichung zeigen, daß k wieder eine Konst.:

$$k = k_1 \frac{1+\beta}{1+\alpha}$$

und zwar identisch mit der durch Leitf-messungen ermittelten Diss-konst. ist, womit bewiesen ist, daß das Ostwaldsche Verd-gesetz auch für eine umlagerungsfähige Säure Gültigkeit hat.

Wird betr. der Hydrolyse des Na-Salzes der ψ-Säure die vereinfachende Voraussetzung gemacht, daß der undiss. Anteil des Salzes zu vernachlässigen ist, ist ferner der Gesamtgehalt an Salz a, und A die Diss-konst. des H_2O, so läßt sich für die Hydrolyse des Na-Salzes die Formel ableiten:

$$\frac{o^2}{a-o} = \frac{A}{K}.$$

In dieser Gleichung kommen die auf die Umlagerung bezüglichen Größen α_1 β_1 k_1 k_2 nicht vor; $\frac{A}{K}$ die Hydrolysenkonst. hat dieselbe Form wie bei einem normalen Salz, trotz der Umlagerung ist also eine normale, dem K entsprechende Hydrolyse zu erwarten. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man von der vorher gemachten, einschränkenden Annahme absieht. Aus dieser Betrachtung, die noch durch die Anwendung auf einen speziellen Fall illustriert wird, muß demnach geschlossen werden, daß die tatsächlich vorhandene abnorme Hydrolyse nicht auf der bisher ausschließlich berücksichtigten intramolekularen Umlagerung beruhen kann, daß also die Salzbildung noch von anderen Vorgängen begleitet sein muß.

Durch Bestimmung der Mol-Refraktion (nach der sog. optischen Differentialmethode, s. auch S. 289) haben P. Th. Muller und Ed. Bauer[1] früher die Isonitrosocyanessigester CN · C · (NOH)COOR als Pseudosäuren erkannt. In ihrer Arbeit „Neutralisationswärmen einiger Pseudosäuren"[2] haben Vff. diese und ähnliche Verbb. genauer thermochem. untersucht. In der nachstehenden Tabelle bedeuten:

w_1 die Neutralisationswärmen der ψ-Säure mit NaOH bei der Temp. t.

w' die nach Kohlrausch-Heydweiller berechnete Diss-wärme des H_2O.

$W = w_1 - w'$ die Diss-wärme der ψ-Säure.

W_1 die Zers-wärme des Na-Salzes durch HCl.

1) Jahrb. 10. 274. 11.
2) J. chim.-phys. 2. 457.

	t	w_1	w'	W	W_1
1. CN·C(NOH)COOH					
COOH	14,5°	14,42	14,1	+ 0,3	—
COOH	12,5°	—	—	—	0,2
NOH.	13,5°	10,03	14,1	— 4,1	—
NOH.	12,5°	—	—	—	— 4,1
2. CN·C(NOH)COOCH$_3$ . .	18,0°	10,00	13,9	— 3,9	—
	14,3°	10,01	14,1	— 4,1	—
	ca. 16°	—	—	—	— 3,8
	1,0°	10,2	14,77	— 4,6	—
3. CN·C(NOH)COOC$_2$H$_5$ . .	18,8°	9,93	13,85	— 3,9	—
	16,8°	—	—	—	— 3,7
4. CH$_3$·CO·C(NOH)COOC$_2$H$_5$	17,6°	9,16	13,9	— 4,7	—
	13,5°	9,19	14,1	— 4,9	—
	15,0°	—	—	—	— 4,93
	12,7°	—	—	—	— 5,04
	1,0°	9,3	14,75	— 5,45	—
	0,5°	—	—	—	— 5,35

Die Übereinstimmung zwischen W und W_1 ist sehr gut. Bemerkenswert ist, daß die Diss-wärme der Isonitrosocyanessigsäure als Carboxylverb. positiv, hingegen als Isonitrosoverb. wie bei den Estern (2, 3) negativ ist; ferner sind die Diss-wärmen der Oximidoverbb. weit größer als die der Carboxylverbb. und von ähnlicher Größenordnung wie bei den Phenolen, der HCN und Violursäure.

Die Vf.[1] teilen ferner die „Bestimmung der Dissoziationswärme einiger Isonitrosoverbindungen (Pseudosäuren) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode" mit. Es wurden die Diss-konstt. der Säuren bei versch. Tempp. ermittelt und auf Grund der bekannten van't Hoffschen Formel die Diss-wärme berechnet.

Von der von den Vff. benutzten Apparatur sei ein modifizierter Ostwaldscher Thermoregulator erwähnt, der teils mit Toluol, teils, damit letzteres das Fett der Hähne nicht auflöst, mit $CaCl_2$-Lsg. gefüllt war und eine Temp-konst. bis auf 0,05° ermöglichte. Zur Bestimmung der Werte Λ_∞ für die ψ-Säuren wurden die Leitff. der Na-Salze ermittelt und folgende Beziehung benutzt:

$\Lambda_\infty(HR) = \Lambda_\infty(HCl) - \Lambda(NaCl) + \Lambda NaR$ (R = Anion der ψ-Säure).

1. Λ_∞ für $CH_3COC(NOH)COOC_2H_5$:

0°	18°	25°	35°	50°
252,3	355,4	395,0	452,3	538,9.

1) J. chim.-phys. 2. 472.

2. Λ_∞ für $CNC(NOH)COOCH_3$:

0°	18°	25°	35°	40°
255,9	360,8	401,6	460,0	489,1

In beiden Fällen ändern sich die Werte Λ_∞ linear mit der Temp. Die Diss-konstt. der beiden Säuren für versch. Tempp. sind in der folgenden Tabelle enthalten:

$CH_3COC(NOH)COOC_2H_5$.

t	$v = 16$		$v = 32$		$v = 64$	
	Λ	$k \times 10^8$	Λ	$k \times 10^8$	Λ	$k \times 10^8$
0°	0,194	3,70	0,275	3,71	0,412	4,16
18°	0,383	7,27	0,535	7,09	0,833	8,60
25°	0,463	8,59	0,659	8,69	0,965	9,31
35°	0,598	10,90	0,852	11,08	1,239	11,71
40°	0,662	11,182	0,958	12,24	1,442	14,03

$CNC(NOH)COOCH_3$.

t	$v = 16$		$v = 32$		$v = 64$	
	Λ	$k \times 10^8$	Λ	$k \times 10^8$	Λ	$k \times 10^8$
0°	3,70	1,32	5,22	1,33	7,29	1,30
18°	6,71	2,20	9,39	2,18	13,40	2,24
25°	8,28	2,71	11,45	2,62	15,85	2,54
35°	—	—	14,10	3,03	20,11	3,12
40°	—	—	—	—	21,79	3,24

Die mit Hilfe der Formel $Q = \frac{2\,T_1 T_2}{T_2 - T_1}\, l\, \frac{K_2}{K}$ berechneten Diss-wärmen sind folgende:

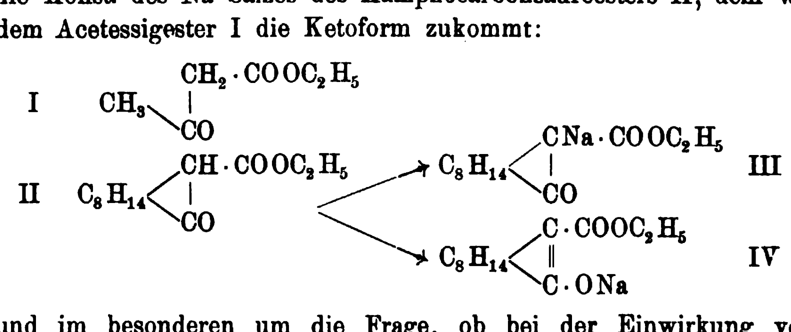
	$CH_3COC(NOH)COOC_2H_5$	$CNC(NOH)COOCH_3$
0′—18° (9°)	5,14	4,50
0′—25° (12,5°)	4,93	4,39
0′—35° (17,5°)	4,77	4,03
0′—40° (20°)	4,58	3,80
18′—25° (21,5°)	4,36	4,08
18′—35° (26,5°)	4,33	3,47
18′—40° (29°)	4,05	3,14
25′—35° (30°)	4,31	3,01
25′—40° (32,5°)	3,90	2,66

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den direkt erhaltenen Wärmetönungen (s. vorh. Ref.) zeigt gute Übereinstimmung. Die Na-Salze der ψ-Säuren verhielten sich durchaus normal, in verd. Lsgg. änderte sich deren Leitf. mit der Temp. in gleicher Weise wie die des NaCl.

Schließlich geben die Vff. eine kleine Tabelle, um die Ostwald-Bredigschen Konstt. $\varepsilon = \Lambda_\infty - \Lambda$ für versch. Tempp. zu berechnen, die hier Platz finden möge.

$v =$	128	256	512	1024	100	500	1000
0°	3,5	2,5	1,8	1,3	3,8	1,8	1,3
18°	6,2	4,5	3,2	2,3	6,8	3,3	2,3
25°	7,3	5,3	3,8	2,7	8,1	3,9	2,75
35°	9,1	6,6	4,8	3,4	10,1	4,9	3,4
40°	10,0	7,3	5,3	3,8	11,1	5,4	3,8

In ihren Abhandlungen **Physikochemische Untersuchungen der Kamphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Esterssalze**, bringen J. W. Brühl und H. Schröder[1] einen äußerst wichtigen Beitrag zum Tautomerieproblem. Es handelt sich um die Konst. des Na-Salzes des Kamphocarbonsäureesters II, dem wie dem Acetessigester I die Ketoform zukommt:



und im besonderen um die Frage, ob bei der Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf den Ester II eine Umlagerung, Enolisation, stattfindet, das Salz also eine Na-C- oder Na-O-Verb. (III resp. IV) ist. Es soll gleich betont werden, daß die Frage im Sinne der Umlagerung bei der Salzbildung entschieden ist; mithin ist also nach Hantzsch die Verb. IV als das Salz der Pseudosäure II aufzufassen. Zur Lsg. dieser Frage wurde die optische Methode der Konst-bestimmung durch Messung der Mol-refraktion und Mol-dispersion benutzt.

Vff. arbeiteten nach drei Methoden, die hier kurz besprochen werden sollen: 1. Behandelt man die alkoholische Estersalzlsg. als eine Mischung von Alkoholat und Ester, so lassen sich nach der Mischungsregel die Konstt. der Bestandteile ableiten und die optischen Konstt. des gelösten Esters ermitteln; sind letztere dieselben wie beim ungelösten Ester, so ist keine Umlagerung eingetreten, im anderen Falle hat Enolisation stattgefunden.

---

1) Ber. **37**. 2512 u. 3943, s. bes. Verh. d. naturh. Vereins Heidelberg VIII.

2. Subtrahiert man von den Konstt. des Na-Salzes diejenigen des nach 1 ermittelten Salzradikals, so erhält man die optische Konst. des Na. Je nach der Bindung des Metalls (Na-O oder Na-C) ist Verschiedenheit der Konstt. zu erwarten.

3. Sind $M(NaR)$ und $M(HR)$ die optischen Funktionen (Molrefraktion und Mol-dispersion) für Na-Salz und Ester, ferner $M(NaR')$ und $M(HR')$ diejenigen für Na-Alkoholat und Alkohol, so sollte:

$$M(NaR) - M(HR) = M(NaR') - M(HR') = \Delta$$

(Δ nur abhängig von der Natur des Alkohols und der Konz.), falls keine Umlagerung stattfindet. Bei Enolisation sollte:

$$M(NaR) - M(HR) > \Delta.$$

Diese optische Differentialmethode ist schon früher von Le Blanc[1] sowie Le Blanc und Rohland[2] und kürzlich von Muller und Bauer[3] angewendet worden.

Nach allen drei Methoden konnte die mit der Salzbildung stattfindende Umlagerung überzeugend nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Salze ergab ferner, daß die optischen Funktionen des Na in verd. methyl- und äthylalkoholischen Lsgg. gleich sind, aber versch. von den optischen Konstt. des Na in den gleich konz. amylalkoholischen Lsgg. In konz. Lsgg. sind die optischen Konstt. des Metalls versch. von denen in verd. Lsgg. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß die Salze in verd. methyl- und äthylalkoholischen Lsg. diss. sind, nicht aber in amylalkoholischer Lsg. Diese Schlüsse wurden durch Leitf-messungen sowie durch ebullioskopische Messungen gestützt. Erstere sollen hier wiedergegeben werden:

Na-Salz des kamphocarbonsauren Methyls in CH_3OH (17°).

v_L	5,845	11,69	23,38	46,76	93,52
Δ	26,66	37,77	47,37	56,58	61,44

Norm. Na-Salz der Kamphocarbonsäure in CH_3OH (17°).

v_L	8	16	32	64	128	256	512
Δ	20,34	26,89	36,87	43,49	45,86	49,30	64,27

Kamphocarbonsäure in CH_3OH (17°).

v_L	8	16	32	64
Δ	0,113	0,1937	0,3017	0,4844

Durch ebullioskopische Versuche wurde ferner das interessante Resultat gewonnen, daß das Na-Salz des Kamphocarbonsäuremethylesters in Benzol sowie das Na-Salz des Kamphocarbonsäureamylesters

1) Z. physik. Chem. 4. 553. 2) Ib. 19. 261.

3) Bull. soc. chim. 27. 1011; J. chim.-phys. 1. 190, 203; s. a. S. 285 dies. Jahrb.

in Äther stark assoziiert sind. Aus den optischen Untersuchungen der Na-Alkoholate wurde ferner bei den Lsgg. des $NaOCH_3$ und $NaOC_2H_5$ in CH_3OH und C_2H_5OH auf Diss. geschlossen, was durch die Messungen Tymstras (s. S. 249) bestätigt werden konnte; Na-Amylat in Amylalkohol kann hingegen nicht wesentlich diss. sein.

Benzolische und ätherische Lsgg. der Na-Salze der Kamphocarbonsäureester zeigen kein merkliches Leitv., demnach auch keine merkliche Diss. Aus diesen Tatsachen läßt sich in ungezwungener Weise das verschiedenartige Verhalten der in Benzol und Äther einerseits, in Methyl- und Äthylalkohol andererseits gelösten Na-Salze gegen Alkylhaloide deuten. Während die ersteren beiden Lsgg., die das Salz im nichtdiss. polymol. Zustande enthalten, nicht mit Alkylhaloiden reagieren, wirkt dieses Reagenz auf die in CH_3OH oder C_2H_5OH gelösten Estersalze leicht ein, da in diesen Lsgg., wie die obigen Leitf-messungen zeigen, beträchtliche Mengen Na-Ionen enthalten sind.

W. Kerp[1] hat im Verein mit mehreren Mitarbeitern die Eigenschaften der org. Schwefligsäureverbb. eingehend vom physik-chem. Standpunkte untersucht. „Vorkommen der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln, die physikalisch-chemischen Eigenschaften ihrer organischen Verbindungen und deren pharmakologische Wirkungen." Nahrungsmittel, welche zum Zweck der Konservierung mit SO_2 resp. Sulfiten versetzt werden, enthalten diese nicht im freien Zustande, sondern in Form von Verbb. mit Aldehyden oder Ketonen: $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{(R_1)H}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_3H(Na)}$; so ist im Wein acetaldehydschweflige Säure, im Dörrobst glukoseschweflige Säure enthalten. In wäss. Lsg. sind diese Verbb. teilweise gespalten, d. h. es ist ein Gleichgewicht folgender Art vorhanden:

$$RR_1C(OH)SO_3H + H_2O \rightleftarrows RR_1CO + HSO_3H,$$

dessen Konst. $K = \frac{[RR_1CO]\,[SO_3H_2]}{[R_1RC(OH)SO_3H]}$ für versch. Säuren und deren Salze bestimmt wurde. Für acetaldehydschwefligsaures Na ist $K = 2{,}4 \times 10^{-6}$, für glukoseschwefligsaures Na $K = 220 \times 10^{-3}$.

Durch ausführliche Versuche wurde nun festgestellt, daß eine Beziehung zwischen den pharmakologischen Wirkungen der erwähnten Verbb. und deren Zerfallskonst. K besteht; je größer letztere, desto

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 21. 141 bis 376; gemeinschaftlich mit H. Schmidt, G. Sonntag, Fr. Franz, E. Rost; vgl. das Ref. von Sackur, Z. Elch. 10. 436.

schneller tritt die Giftwirkung auf und desto intensiver ist diese; letztere ist also mit einer physik-chem. Konst. zahlenmäßig verknüpft worden.

R. C. Farmer[1] hat die in mancher Hinsicht interessanten sauren Salze einbasischer Säuren eingehender untersucht. Benzoesäure und substituierte Benzoesäuren bilden saure K- und NH_4-Salze der Formel: $MeH(C_6H_5CO_2)_2$, deren Existenz wohl durch die Annahme von vierwertigem O erklärt werden dürfte:

$$\begin{matrix} R\cdot CO \\ R\cdot COO \end{matrix} > O < \begin{matrix} Me \\ H \end{matrix} .$$

Diese Salze werden durch indifferente Medien nicht gespalten, durch H_2O jedoch, wie durch Verteilungsversuche mit H_2O und C_6H_6 als Phasen nachgewiesen wurde, völlig zerlegt.

Komplexsalzbildung. — Die auf Bodländers Veranlassung unternommene Arbeit von Eberlein ist schon im vorigen Jahrbuch (S. 280) genauer besprochen; G. Bodländer und W. Eberlein[2] teilen jetzt ihre Beobachtungen in vervollständigter Form mit: „Über einige komplexe Silbersalze". Es wurden die Kaliumsilberjodide, -rhodanide und -cyanide untersucht. Indem betreffs der Resultate auf das vorige Jahrbuch verwiesen sei, soll hier besonders auf die praktische Anordnung zur Messung der EMK von Ag-Ketten hingewiesen werden, welche gestattet, den Zutritt der Luft zu den Lsgg. vollständig auszuschließen. Mit Hilfe der Diss-konst. des Komplexes $[Ag(CN)_2]$ wurde die wichtige Erkenntnis gewonnen, daß Silbercyanid nicht AgCN, sondern ein Autokomplexsalz $Ag[Ag(CN)_2]$ ist. Nach Böttger[3] soll die Lsl. des Silbercyanids (aus Leitf-messungen ermittelt) $1{,}64 \times 10^{-6}$ sein; Vff. beweisen jedoch, daß ein AgCN mit dem Lsl-produkt $1{,}64^2 \times 10^{-12}$ in wäss. Suspension nicht beständig sein kann, vielmehr ist wegen der geringen Diss-konst. des $[Ag(CN_2)_2]$ zum größten Teile $AgAg(CN)_2$ vorhanden.

Auch F. Kunschert[4] hat seine schon im vorigen Jahrbuch erwähnten Untersuchungen jetzt ausführlich publiziert: „Untersuchungen komplexer Zinksalze" und „Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyankalium". Wie in der vorigen Arbeit handelt es sich um die Ermittlung bestimmter Komplexe

1) Proc. Chem. Soc. **19**. 274; J. Chem. Soc. **83**. 1440.

2) Z. anorg. Chem. **39**. 197.

3) Z. physik. Chem. **46**. 558; nach Wagner (Verh. d. deutsch. Naturforscher u. Ärzte 1902) sollen zwei Salze AgCN und $AgAg(CN)_2$ existieren.

4) Z. anorg. Chem. **41**. 337, 359.

$(MeX_2)_m X_n$ durch Lsl-messungen von MeX_2 in X' sowie durch Messungen von EMK nach dem Bodländerschen Verfahren. In der folgenden Zusammenstellung der wichtigsten Resultate[1] bedeutet E die EMK, welche zur Absch. des Metalles aus der Lsg. des Komplexsalzes nötig ist[2], D die Konz. des Komplexions.

1. Oxalatkomplex: in konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $K_2C_2O_4$ ist der Komplex $Zn(C_2O_4)_3$ beständig, bei Verd. entsteht z. T. $Zn(C_2O_4)_2$;

$$E = 1{,}006 - 0{,}029 \log \frac{D}{(C_2O_4)^3}; \quad k = \frac{[Zn][C_2O_4]^3}{[Zn(C_2O_4)_3]} = 7{,}1 \times 10^{-9};$$

freie Bildungsenergie aus den Einzelionen 10900 cal. (18°).

2. In alkalischen Zn-Lsgg. ist hauptsächlich der Komplex ZnO_2'' vorhanden, der z. T. in $HZnO_2'$ zerfallen ist:

$$E = 1{,}130 - 0{,}029 \log \frac{D}{(OH)^4}; \quad k = \frac{[Zn][OH]^4}{[ZnO_2]} = 4 \times 10^{-18},$$

freie Bildungsenergie aus den Einzelionen 16520 cal. (18°).

3. Cyanidkomplex, teils $Zn(CN)_3$, teils $Zn(CN)_4$;

$$E = 1{,}287 - 0{,}029 \log \frac{D}{(CN)^3}; \quad k = \frac{[Zn][CN]^3}{[Zn(CN)_3]} = 0{,}3 \times 10^{-17};$$

freie Bildungsenergie aus den Einzelionen: 23300 cal. (18°).

4. In den cyankalischen Kupferlsgg. ist das Metall in Form der Ionen $Cu(CN)_4$ und zum geringeren Teile der Ionen $Cu(CN)_3$ vorhanden:

$$E = 1{,}130 - 0{,}0575 \log \frac{D}{(CN)^4}; \quad k = \frac{[Cu][CN]^4}{[Cu(CN)_4]} = 0{,}5 \times 10^{-27};$$

freie Bildungsenergie aus den Einzelionen 36300 cal.

R. Lucas[3], Gleichgewichte zwischen Silbersalzen. Vf. untersucht den Gleichgewichtszustand, welcher sich einstellt, wenn Ag-Cyanid[4] mit den Halogeniden des K, (KX), oder $KAg(CN)_2$ mit Silberhalogeniden, (AgX), geschüttelt wird. Aus

$$AgAg(CN)_2 + KX \rightleftarrows KAg(CN)_2 + AgX \text{ folgt } k[X'] = [Ag(CN)_2'].$$

Sind $[Ag^\cdot] \times [Ag(CN)_2'] = k_1$ und $[Ag^\cdot] \times [X'] = k_2$, so ist:

$$\frac{k_1}{k_2} = k = \frac{[Ag(CN)_2']}{[X']}.$$

Kennt man also k_2 und bestimmt experimentell k, so läßt sich k_1 das Lsl-produkt des Cyansilbers $Ag_2(CN)_2$ und die Lsl. (L) desselben

1) In der früheren Publikation (s. vor. Jahrb. S. 281) sind z. T. etwas abweichende Zahlen angegeben.

2) Bezogen auf die Normal-H-Elektrode.

3) Z. anorg. Chem. 41. 193.

4) Bez. der Konstitution der Silbercyanidlsgg. s. S. 291 dieses Jahrb.

berechnen. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

X = Cl	$k = 0{,}0260$	$L = 2{,}27 \times 10^{-6}$
X = Br	$k = 7{,}31$	$L = 2{,}19 \times 10^{-6}$
X = SCN	$k = 3{,}07$	$L = 2{,}19 \times 10^{-6}$
	Mittel:	$L = 2{,}22 \times 10^{-6}$

Der von Böttger[1] durch Leitf-messungen ermittelte Wert $\sqrt{2{,}25} \times 10^{-6}$ weicht von dem obigen beträchtlich ab.

Mit KJ setzt sich Silbercyanid so gut wie vollständig um.

Silbercyanid-Ammoniak. Mit NH_3 bildet Silbercyanid wie andere Ag-Salze das Kation $Ag(NH_3)_2$, wie durch Potentialmessungen nach der Bodländerschen Methode exakt bewiesen wurde. Ist in dem Gleichgewicht:

$$AgAg(CN)_2 + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(2NH_3)^{\cdot} + Ag(CN)_2'$$

Silbercyanid Bodenkörper, also $[Ag^{\cdot}] \times [Ag(CN)_2'] = k_1$, $[Ag^{\cdot}][NH_3]^2 = k_2[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$, ist ferner D die Gesamtkonz. des gelösten Komplexes und $\frac{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}{D} = \alpha$, so sollte $\frac{NH_3}{D \cdot \alpha} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$ = konst. sein ($k_2 = 6{,}8 \times 10^{-8}$, $k_1 = 4{,}9 \times 10^{-12}$). Wie nun Lsl-messungen von Silbercyanid in NH_3 ergaben, war $\frac{NH_3}{D \cdot \alpha}$ in der Tat konst., hatte aber nicht den theoretischen Wert 117,8, sondern ergab einen etwa viermal kleineren, was darin begründet liegt, daß Silbercyanid-Ammoniak sehr viel geringer diss. ist, als die entsprechende Chloridverb. Berechnet man aus dem theoretischen Werte $\frac{NH_3}{\alpha \cdot D} = 117{,}8$ die α-Werte, so findet man für $D = 0{,}0032 - 0{,}017$ und $NH_3 = 0{,}1 - 0{,}5$, $\alpha = 0{,}25 - 0{,}23$, was mit Rücksicht auf die Tatsache durchaus plausibel erscheint, daß auch Ag(OH) zu nur 70 % diss. ist.[2] Das mit der Verd. nur schwache Ansteigen der α-Werte erklärt Vf. durch folgendes Diss-schema:

$$2AgCN \cdot NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^{\cdot} + Ag(CN)_2'$$

und erbringt hierfür versch. Bestätigungen, so durch eine Rechnung an der Hand des Massenwirkungsgesetzes, sowie durch Messung der Lsl-beeinflussung, die ammoniakalisches Silbercyanid durch andere Ag-Salze erfährt, und schließlich durch Leitf-messungen. Mit Hilfe des beim Schütteln von Ag_2S mit KCN sich einstellenden Gleichgewichtes:

$$Ag_2S + 6KCN + H_2O \rightleftarrows 2K_2Ag(CN)_3 + KSH + KOH$$

1) Z. physik. Chem. **46**. 558. 2) Noyes u. Kohr, Ib. **42**. 336.

wurde schließlich das Lsl-produkt des Ag_2S zu $[Ag^{\cdot}]^2[S'']=2,28\times10^{-51}$ und dessen Lsl. zu $1,66\times10^{-17}$ bestimmt. Über das mit diesem Werte berechnete Potential $S \rightarrow S''$ s. Kap. über Potentialmessung.

Auch über die Untersuchung W. Bonsdorffs[1], „Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers" wurde schon früher berichtet.[2] Bezüglich der Cu-Ammoniakbase sei noch folgendes nachgetragen. Aus Leitf- und Lsl-messungen von $Cu(OH)_2$ in NH_3 wurde geschlossen, daß bei kleineren NH_3-Konzz. die schwache Base $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ beständig ist, daß aber bei Konzz. von 3 bis 4 norm. NH_3 ab eine stärkere Base vorherrscht, welche höchst wahrscheinlich den Komplex $Cu(4\,NH_3)$ enthält.

Letzteres Ion ist bekanntlich[3] auch in den ammoniakalischen Cu-Salzlsgg. (Cu-Salzen starker und mittelstarker Säuren) enthalten; so fanden Dawson und Mc. Crae mit Hilfe von Verteilungsversuchen bei einer $CuSO_4$-Konz. = 0,05 und NH_3-Konz. = C folgendes Mol-verhältnis $k = \frac{Cu}{NH_3\ (\text{gebunden})}$.

C . . .	0,25	0,30	0,40	0,45	0,50
k . . .	1:3,14	1:3,24	1:3,52	1:3,63	1:3,76

Die k-Werte deuten darauf hin, daß entweder noch ein zweiter Komplex neben $Cu(4\,NH_3)$ besteht, etwa $Cu(2\,NH_3)$, oder daß die Methode nicht einwandfreie Resultate liefert. Letzterer Ansicht sind

J. Locke und J. Forssall[4] (Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen), welche die Untersuchung des Komplexes mit Hilfe von NH_3-Tensionsmessungen nach der Methode von Gauss wiederholten. Sie fanden im Gegensatz zu Dawson und Mc. Crae, daß bei kleinen Cu-Konzz. das Mol-Verhältnis $Cu:NH_3$ konst. ist und zwar bei Cu-Konzz. = 0,0235 und NH_3-Konzz. = 0,239 — 0,729 : k = 3,45; Cu = 0,047, NH_3 = 0,322 — 1,00 : k = 3,51. Vff. nehmen an, daß diese k-Werte bedingt werden durch eine Lsl-änderung des NH_3 bei Ggw. des Cu-Salzes, daß NH_3 bei Ggw. von $CuSO_4$ weniger lsl. ist als in reinem H_2O. Indem sie die Lsl-änderung mit Hilfe der Jahnschen Formel[5] berechnen, finden sie für die obigen Mol-verhältnisse die Werte 1:4,03 resp. 1:3,96, was unzweifelhaft auf $Cu(4\,NH_3)$ deutet. Auch bei Anwesenheit größerer

1) Z. anorg. Chem. **41**. 132. 2) Dieses Jahrb. **10**. 283.

3) Reychler, Bull. soc. chim. (3) **13**. 387; Konowaloff, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **31**. 910; Dawson u. Mc. Crae, J. Lond. Chem. Soc. **77**. 123; Gauss, Z. anorg. Chem. **25**. 236.

4) Am. Chem. J. **31**. 268. 5) Z. physik. Chem. **18**. 8.

Cu-Konzz. (0,117 molar) ist $Cu(4NH_3)$ beständig, wenn die NH_3-Konz. nicht sehr groß ist. In sehr konz. NH_3-Lsg. sollen jedoch noch die Komplexe $Cu(5NH_3)$ und $Cu(6NH_3)$ vorhanden sein.

In einer Arbeit „Über Komplexbildung I" hat H. Euler[1] Messungen an Verbb. angestellt, welche sich aus den Salzen des Ni, Fe, Tl, Pb, Zn und Cd mit Natriumthiosulfat bilden, deren Zus. zu $Me^{I}Na(S_2O_3)_2$ bezw. $Me^{II}Na_2(S_2O_3)_4$ angenommen wird und in denen das Metall höchst wahrscheinlich an S gebunden ist. Eine Unsicherheit in der Berechnung der Komplexkonstt. wird durch die ungenügende Kenntnis der Diss. des $Na_2S_2O_3$ und der Na-Metallthiosulfate verursacht. Die Komplexbildung wird mit Hilfe von Konzketten untersucht, z. B.

$$Tl \left| \begin{matrix} n\,Tl_2S_2O_3 \\ m\,Na_2S_2O_3 \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{gesättigte Lsg.} \\ \text{von TlCl} \end{matrix} \Big| Tl.$$

Die Zerfallskonstt. z. B. $K = \frac{[Tl][S_2O_3][S_2O_3Na]}{[TlNa_2(S_2O_3)_2]}$ sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Metall	Elektr. Potential	Zerfallkonst.
Zn	+ 0,49	$\sqrt{K} = > 0,5$
Cd	+ 0,14	$\sqrt{K} = 2,10^{-4}$
Fe	+ 0,06	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Te	+ 0,04	$K = 8,10^{4}$
Ni	— 0,05	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Pb	— 0,13	$\sqrt{K} = 2,5 \times 10^{-4}$
Ag	— 1,054	$K = 1 \times 10^{-13}$.

Eine Beziehung zu der Elektroaffinität (gemessen durch die elektrischen Potentiale zwischen den Metallen und ihren ionennorm. Lsgg.) ist nicht ersichtlich (s. Tabelle). Die Beständigkeit der Komplexe wird scheinbar in erster Linie bedingt durch spez. Atomaffinitäten zwischen dem Metall und dem S-haltigen Radikal. Auch die Stärke der Basen steht mit der Beständigkeit der komplexen Metallbasen in keinem einfachen Zusammenhang, wie die folgenden Zerfallkonstt. versch. komplexer Ag-Ammoniake erkennen lassen:

$C_2H_5NH_2$	5×10^{-8}	Pyridin	4×10^{-6}
NH_3	5×10^{-8}	$C_6H_5NH_2$	2×10^{-4}
CH_3NH_2	$1,5 \times 10^{-7}$	Harnstoff	$> 0,5$.

Vf. entw. sodann neue Ansichten über die Konstitution von Komplexsalzen und Metallionen in wäss. Lsg. auf Grund der Annahme, daß

1) Berl. Ber. 37. 1704.

sowohl für NH_3 und Amine als auch für Metalle, die Ammoniakate zu bilden vermögen, ein amphoteter Charakter in Betracht gezogen wird. Die sehr starke Silberbase $Ag(OH) 2 NH_3$ denkt sich Vf. folgendermaßen konstituiert:

$$\overset{-}{OH} - \overset{+}{N} \begin{cases} Ag:NH_3 \\ H \\ H \\ H \end{cases}$$

er glaubt durch eine derartige Formulierung ohne Einführung von Neben- oder Kontravalenzen auskommen zu können. Auch in wäss. Lsg. betätigen sich die amphoteren Valenzen der Metalle bei der Bildung der Ionen. Sehr viele Beobachtungen[1] sprechen, dafür daß die Ionen zum größten Teil nicht als geladene Atome im Wasser existieren, sondern mit dem Lsg-mittel verbunden sind. Da auch Wasser ein typischer amphoterer Elektrolyt ist, so führt die Analogie zwischen

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} > N \begin{matrix} \overset{+}{H} \\ \overset{-}{OH} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O \begin{matrix} \overset{+}{H} \\ \overset{-}{OH} \end{matrix}$$

zu den Formeln:

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} > N \begin{matrix} Ag\overset{+}{N}H_3 \\ \overset{-}{OH} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O \begin{matrix} Ag\overset{+}{H_2}O \\ \overset{-}{OH} \end{matrix}$$

d. h. zu der Annahme, daß in wäss. Lsg. das Ion $Ag(H_2O)_2$ vorhanden ist. Mit Hilfe der Leitf. mißt man vorwiegend die $Ag(H_2O)_2$-Ionen; elektromotorisch bestätigen sich diese nicht direkt, sondern die in kleinerer Menge vorhandenen $Ag^{\cdot}$-Ionen.

Bei der Bildung von Ammoniakkomplexen in wäss. Lsg. verteilen sich die Metallatome zwischen zwei amphoteren Elektrolyten NH_3 und H_2O. Für die Komplexbildung in wäss. Lsg. kommt demnach das Verhältnis zweier Konst.:

$$K = \frac{[Me][NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]} \text{ und } K' = \frac{[Me][H_2O]^n}{[Me(OH_2)_n]}$$

in Betracht, von denen K' in direkter Beziehung zur Lsg-tension steht.

H. Euler hat seine im vorigen Jahrb.[2] erwähnten Messungen auf Pyridinkomplexe ausgedehnt „Über Komplexbildung II".[3] In den Pyridin enthaltenden wäss. Lsgg. der Silbersalze ist der Kom-

---

1) Siehe Rothmund, Z. physik. Chem. **33**. 401; Kohlrausch, Jahrb. **10**. 196; ferner Kohlschütter, Berl. Ber. **37**. 1153.

2) S. S. 278. 3) Berl. Ber. **37**. 2768.

plex $[AgPy_2]$ beständig, dessen Diss-Konst. $\frac{[Ag][Py]^2}{[AgPy_2]}$ zu 4×10^{-5} bestimmt wurde (18°); mit Erhöhung der Temp. zerfällt der Komplex. Bemerkenswert ist, daß $AgPy_2(OH)$ trotz der sehr geringen Stärke des Py eine starke Base ist. Das schon von Joergensen erhaltene Nitrat der Base zeigt auffällige Neigung zur Bildung übersättigter Lsgg. Wie die Messung der Diss-Konst. der Py-Komplexe nach der Bodländerschen Methode ergab, sind diese durchwegs weniger beständig als die entsprechenden NH_3-Komplexe; die nachstehende Tabelle veranschaulicht dieses. (Für die zweiwertigen Metalle sind die Quadratwurzeln aus den Diss-Konstt. *K* angegeben.)

Metall	Pyridin *K*	Ammoniak *K*
Ag	$AgPy_2$ 4×10^{-5}	$Ag(NH_3)_2$ 5×10^{-8}
Ni	$NiPy_2$ $2{,}5 \times 10^{-1}$	$Ni(NH_3)_4$ $1{,}1 \times 10^{-5}$
Cd	$CdPy_2$ $1{,}4 \times 10^{-1}$	$Cd(NH_3)_4$ $3{,}2 \times 10^{-4}$
Zn	$ZnPy_2$ $2{,}8 \times 10^{-1}$	$Zn(NH_3)_4$ $1{,}6 \times 40^{-8}$

Nach Untersuchungen von Jakowkin[1] und später von Dawson ist mit Hilfe des Verteilungssatzes festgestellt, daß die Lsgg. von J in KJ eine dissoziierbare Verb. KJ_3 enthalten. C. H. Burgess und D. L. Chapman[2] haben die „Konstitution der Lösungen von Jod in Jodkalium“ von neuem untersucht und zwar mit Hilfe von Überführungs- und Leitf-messungen. Der Mittelwert der nach beiden Methoden ermittelten relativen Wanderungsgschw. des J_3'-Ions ist 0,554; KJ_3 ist wie KJ ein normal diss. Salz.

Die Untersuchung von G. Bruni und C. Fornara[3] beschäftigt sich mit der Konstitution der Schwermetallsalze einiger Aminosäuren: Über Kupfer- und Nickelsalze von Aminosäuren. Vff. konstatieren, daß die den wäss. Lsgg. der Cu-Salze aliphatischer Aminosäure eigene intensive Blaufärbung auf Zusatz von NH_3 keine wesentliche Veränderung erleidet[4] und schließen aus den chem. Rkk. dieser Salze, daß die $Cu^{..}$-Ionenkonzz. äußerst gering sind.[5] Die Salze der drei Aminobenzesäuren sind in wäss. Lsg. grün, die Färbung nimmt vom o- zum p-Derivat zu. In den Lsgg. der Ni-Salze scheint die Konz. der $Ni^{..}$-Ionen im allgemeinen größer zu sein als diejenige der $Cu^{..}$-Ionen bei den Cu-Verbb.

1) Z. physik. Chem. **18**. 529; **20**. 14.
2) Chem. News. **89**. 176.
3) Atti R. Accad. Roma (5) **13**. (2) 26.
4) S. a. Schiff, Lieb. Ann. **299**. 254.
5) S. auch Beilstein I. 1184.

Die Konstitution der Salze, z. B. des Cu-Salzes des Glycins, drücken Vff. durch folgende Formeln aus, von denen I

$$\mathrm{I}\quad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COO \\ COO \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!\begin{matrix} >NH_2\diagdown \\ \\ >NH_2\diagup \end{matrix}\!\! >Cu \qquad \mathrm{II}\quad \left[\begin{matrix} NH_2 - & CH_2COO' \\ & Cu \\ NH_2 - & CH_2COO' \end{matrix}\right]$$

an die Blomstrand-Joergensensche, II an die Wernersche Formulierung der NH_3-Komplexsalze erinnern soll.

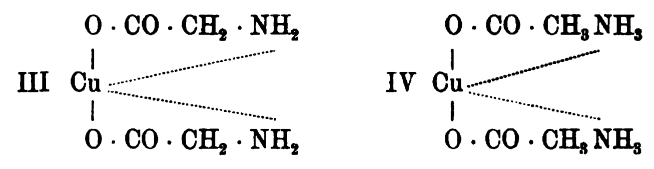
Mit dem gleichen Gegenstande beschäftigte sich unabhängig von Bruni: H. Ley[1], Über innere Metallkomplexsalze. Bei der äußerst geringen Acidität der Aminosäuren ist von vornherein eine geringe Diss. der Cu-Salze dieser Säuren zu erwarten, was u. a. durch Gefrierpunktsmessungen von Curtius[2] bestätigt wird; auch die mol. Leitf. dieser Verb. ist sehr gering. Glycocollkupfer gab folgende Werte der äqu. Leitf. Λ bei 25°

v . . .	32	64	128	256
Λ . . .	0,20	0,38	0,52	0,90

Mit der geringen Diss. ist sowohl eine Cu-O-(I) als Cu-N-(II) Bindung vereinbar:

$$\mathrm{I}\ Cu\!\begin{matrix} \diagup OCO\cdot CH_2\cdot NH_2 \\ \diagdown OCO\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix} \qquad \mathrm{II}\ Cu\!\begin{matrix} \diagup NHCH_2\cdot COOH \\ \diagdown NHCH_2\cdot COOH \end{matrix}$$

Daß letztere ausgeschlossen ist, wurde folgendermaßen bewiesen: Verteilungsversuchen zufolge addiert Glycocollkupfer in wäss. Lsg. NH_3 unter Bildung eines in der wäss. Lsg. beständigen $Cu-NH_3$-Kations (Überführungsversuch); hiernach ist Formel II sehr unwahrscheinlich, nach welcher sich das NH_4-Salz einer Cu-Aminoessigsäure bilden sollte. Wegen der nahen Beziehungen zwischen den Cu-Salzen aliphatischer Aminosäuren und den komplexen Cu-Ammoniaken (besonders hinsichtlich der gleichen Farbe des Lsgg.) liegt die Annahme nahe, daß die NH_2-Gruppen im Glycinkupfer III vom Metallatom in ähnlicher Weise durch Nebenvalenzen (Werner) gebunden sind, wie im Cu-Acetat-Ammoniak IV die NH_3-Moleküle:



1) Z. Elch. **10**. (1904) 954. 2) Berl. Ber. **23**. 3042.

Da bei III die die Komplexität des Metallsalzes bedingende Gruppe NH_2 ein Bestandteil des Anions des Salzes $CO_2CH_2NH_2$ ist, kann das Cu-Salz der Aminoessigsäure als inneres Metallkomplexsalz aufgefaßt werden. Vf. führt noch ein weiteres Beispiel auf, das die Beziehungen zwischen gewöhnlichen und inneren Metallkomplexsalzen illustrieren soll.

Die auch schon von anderen häufiger konstatierte Tatsache, daß gewisse Metallsäuren mit org. OH-Verbb. Komplexe geben, wurde von H. Großmann und H. Kraemer[1] für Molybdän- und Wolframsäure mit Hilfe der Leitf-methode nachgewiesen: Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren. Aus der Arbeit seien folgende Resultate hervorgehoben: In den Lsgg., welche auf 1 Mol Na_2MoO_4 oder Na_2WO_4 1 Mol $H_2C_2O_4$, $H_6C_4O_5$ oder $H_6C_4O_6$ enthalten, sind neutrale Salze starker komplexer Säuren anzunehmen, welche jedoch bei starker Verd. zerfallen; die Wolframate sind beständiger als die Molybdate.

Leitf. von 1 $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O + 1Na_2MoO_4$		Leitf. von 1 $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O + 1Na_2WO_4$	
$v = 10-3\ \varphi$	λ	$v\ 10-3\ \varphi$	λ
32	87,7	32	88,4
128	100,1	128	100,3
512	112,5	512	110,7
1024	120,6	1024	117,0
$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 32,9$		$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 28,6$	

Die Ansicht von Gernez[2], daß Wein- und Äpfelsäure mit Na_2MoO_4 und Na_2WO_4, je nach der Menge der zugesetzten Salzmoleküle mehrere Komplexe bilden, trifft bei den untersuchten Konzz. (16 bis 1024 Mole/Liter) nicht zu. Was die Konstitution der komplexen Säuren und Salze betrifft, so sind höchst wahrscheinlich die Trioxyde des Mo und W an die Carboxylgruppen der org. Säuren gebunden, z. B.:

$$COOH \cdot COO - MoO_2 - OH$$
$$COOH \cdot CH(OH)CH_2 \cdot COO - MoO_2 - OH.$$

In ihrer Arbeit „Über Ferriacetoverbindungen" beschreiben A. Rosenheim und P. Müller[3] Verbb., welche komplexe Kationen $Fe(C_2H_3O_2)_2$, $Fe_n(C_2H_3O_2)_{3n-1}$ u. a. enthalten und welche durch Einwirkung von H_2O-freiem Eisessig auf Ferriverbb. erhalten

1) Z. anorg. Chem. **41**. 43; vgl. Jahrb. **10**. 267, s. ferner besonders Rosenheim, Z. anorg. Chem. **11**. 225; **21**. 15.

2) C. r. **104** bis **106**. **108**. **109** bis **112**.

3) Z. anorg. Chem. **39**. 174.

werden. In wäss. Lsg. werden die Verbb. nach längerer Zeit (schneller beim Erhitzen) hydrolysiert. Der Verlauf der Hydrolyse kann durch Messung der Gefrierpunktsdepression sowie der Leitf. verfolgt werden; so zeigte $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$ folgende Werte der mol. Leitf. bei 25° und $v = 32\,L$:

0	72	144 Stunden
109,1	156,3	157

Genauer beschrieben werden $Fe_3(C_2H_3O_2)_5OH$, $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl(Br)$ $Fe_4(C_2H_3O_2)_9(NO_3)_3$, $Fe_2(C_2H_3O_2)_5NO_3 \cdot H_2O$, $Fe(HCO_2)_2Cl\,1^1/_2H_2O$. Ähnlich zusammengesetzte Salze wurden schon vor längerer Zeit von Scheurer-Kestner[1] dargestellt.

Von Arbeiten über Komplexsalze, denen im wesentlichen ein rein chem. Interesse zukommt, seien u. a. folgende genannt:

A. Rosenheim und H. Aron, Komplexsalze des vierwertigen Zinns.[2]

F. Kehrmann, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren (Kieselwolframsäuren).[3]

F. P. Treadwell und C. v. Girsewald, Komplexe Cyankupfer-Ammoniakverbindungen.[4]

B. Brauner, Salze der komplexen Cerischwefelsäure.[5]

R. F. Weinland und A. Koch, Über die aus dem grünen Chromchloridhydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen.[6]

A. Rosenheim und J. Davidsohn, Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren.[7]

H. Großmann und P. v. d. Forst[8], Doppelcyanide des Quecksilbers.

H. Großmann[9], Über einige Doppelverbindungen des Rubidiums und des zweiwertigen Quecksilbers.

Farbenänderungen in Lösungen. — V. Kohlschütter, Über komplexe Kupferverbindungen.[10] Vf. hat gefunden, daß das bei gewissen Ammoniakaten, z. B.

$$Cu(NH_3)_4X_2 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2X_2 + 2NH_3$$

bestehende Gleichgewicht durch Zusatz von X'-Ionen, sowie durch Temp-erhöhung häufig in dem Sinne verschoben wird, daß NH_3 aus

1) C. r. **53**. 653; **56**. 1092.
2) Z. anorg. Chem. **39**. 170.
3) Ib. **39**. 98.
4) Ib. **39**. 84.
5) Ib. **39**. 261.
6) Z. anorg. Chem. **39**. 298.
7) Ib. **41**. 231.
8) Berl. Ber. **37**. 4141.
9) Ib. **37**. 1258.
10) Ib. **37**. 1153.

dem Komplex $Cu(4NH_3)X_2$ verdrängt und ein NH_3-ärmerer Komplex gebildet wird. Häufig ist dieser Vorgang mit einer auffälligen Farbenänderung von Violett nach Blau verbunden. Als Beispiel sei die sehr charakteristische Rhodanverb. angeführt: wenn ein diss. Cu-Salz mit überschüssigem NH_3 und etwas mehr als der äqu. Menge SCN'-Ion versetzt wird, so scheidet sich das dunkelblaue Salz $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$ ab, das sich in H_2O mit der bekannten violettblauen Farbe löst; wird eine solche Lsg. mit viel $NH_4(SCN)$ versetzt, so scheidet sich das in hellblauen Nadeln kristallisierende Salz $Cu(NH_3)_2(SCN)_2$ aus, andere Salze K(Cl, Br, NO_3) usw. bringen den Effekt nicht hervor. Ähnliche, doch kompliziertere Verhältnisse bietet das Komplexsalz $Cu(4NH_3)J_2$. Die Farbenänderung bei

$$Cu(4NH_3)X_2 \rightarrow Cu(2NH_3)X_2$$

erfolgt nun, worauf Vf. hinweist, in ähnlichem Sinne wie der Farbumschlag bei wäss. $CuCl_2$-Lsgg. Dieser viel untersuchte Vorgang besteht darin, daß eine im konz. Zustande grüne Lsg. durch Verd. blau wird, andererseits erleidet auch eine bei bestimmter Konz. blaue Lsg. durch Erwärmen einen Umschlag in Grün, und zwar erfolgt, wie Ley[1] nachwies, die Änderung von Blau in Grün bei um so niederer Temp., je konzentrierter die Lsg. ist. Die Ursache dieser Farbänderung kann nicht, wie früher allgemein angenommen wurde, auf der Existenz versch. Hydrate in der Lsg. beruhen, derart, daß in der konz. Lsg. $CuCl_2 2H_2O_{(grün)}$ in der verd. Lsg. ein anderes Hydrat beständig ist, denn wie schon von Ley nachgewiesen wurde, hat auch das gewöhnliche Hydrat $CuCl_2 2H_2O$ in reinem Zustande eine blaue Farbe, die gänzlich versch. ist von der der konz. Lsg. Vielmehr hängt jener Farbenumschlag, wie zuerst Donnan[2] durch Überführungsversuche nachwies, mit der Bildung resp. dem Zerfall von Cu-Komplexsalzen zusammen: in der konz. Lsg. sind komplexe Anionen, z. B. $(CuCl^4)''$, denen eine grüne (resp. braune) Farbe zukommt und die beim Verdünnen in blaue $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen zerfallen.

Die vorliegende Untersuchung Kohlschütters bestätigte und vertiefte diese Ansicht in ganz ausgezeichneter Weise.

Aus den Überführungszahlen des Cu (u) für die folgende Cu-Konz.

Mole $CuCl_2$ in 1000 g H_2O	5,29	4,35	3,72	3,3
u	—0,835	—0,632	—0,411	+1,795

geht mit Sicherheit hervor, daß in den ersten drei konz. Lsgg. Autokomplexsalzbildung, wie sie u. a. von Abegg[3] auch schon für ver-

1) Z. physik. Chem. **22**. 77. 2) Jahrb. **9**. 169. 3) Z. Elch. **10**. 77.

dünntere Lsgg. anderer Cu-Salze nachgewiesen wurde, vorhanden ist und zwar weisen die Zahlen darauf hin, daß in den konz. Lsgg. zwei einwertige Anionen $CuCl_3$ auf ein Cu-Kation kommen, bei weiterer Verd. tritt Bildung von $CuCl_4$-Anionen ein; Vf. ist geneigt, den undiss. Moll. $Cu(CuCl_4)$ und $(CuCl_3)_2Cu$ die charakteristische dunkelgrüne Farbe der konz. $CuCl_2$-Lsgg. zuzuschreiben. Beim vierten der obigen Versuche, bei dem die Lsg. ebenfalls grün war, ergab sich die Überführung des Cl negativ; danach enthält die Lsg. wohl vorwiegend $CuCl^{\cdot}$-Kationen, die ebenfalls grün gefärbt sind. Besonders überzeugend gestaltet sich ein Überführungsversuch, den Vf. mit einer Lsg. (2,66 Mole in 1000 g H_2O) anstellte, die bei gewöhnlicher Temp. grün, unterhalb 0° jedoch blau war. Der Versuch ergab:

—1,35°, Überführung des Cu +0,229,
+17,95°, „ „ „ —0,051.

Während bei tiefer Temp. die Salzlsg. normale Wanderungsverhältnisse zeigt, wirkt Temp-erhöhung wie Konzentrierung, wobei sich zunächst die ebenfalls grünen $CuCl^{\cdot}$-Kationen neben undiss. $CuCl_2$-Moll. bilden. Mit Rücksicht auf die bei den Cu-Ammoniakaten gewonnenen Resultate schließt nun der Vf., daß auch die Cu-Kationen Komplexe mit H_2O-Moll. sind und drückt den die Farbenänderung in der Lsg. bewirkenden Vorgang durch folgende Formel aus:

$$\underset{\text{(grün)}}{\left[Cu\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]^{\cdot}} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(blau)}}{[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}} + Cl'.$$

Der Komplex $[Cu(H_2O)_4]$ unterliegt wie $[Cu(NH_3)_4]$ den allgemeinen Diss-gesetzen; mit steigender Temp. verschiebt sich obiges Gleichgewicht im Sinne des unteren Pfeils. Im Anschluß an die wäss. Lsgg. hat Vf. auch das Verhalten von $CuCl_2$ in nichtwäss. Medien wie Pyridin und Aceton untersucht.

Dielektrische Leitfähigkeit.

O. U. Vonwiller, Beitrag zum Studium der Dielektrizitätskonstante des Wassers bei niedriger Temperatur.[1] Vf. hält es für wünschenswert, noch einmal zu untersuchen, ob die DC des H_2O bei 4° ein Maximum hat oder nicht. Thwing[2] hatte aus seinen Beobachtungen auf ein Maximum bei 4° geschlossen, doch wurden die Beobachtungen durch die sorgfältigen Messungen, die später Drude[3] veröffentlichte, widerlegt. Die Beobachtungen des

1) Phil. Mag. 7. 655 bis 662; Nat. 69. 360.
2) Phys. Rev. 2. 35. 3) Wied. Ann. 59. 17 (1896); Jahrb. 4. 63.

Vf. bestätigen die Drudeschen Resultate. Die angewandte Methode kann man als eine Modifikation der zweiten Drudeschen (Kondensator-) Methode bezeichnen. Der Temp-koeffizient der DC läßt sich aus den Resultaten nicht exakt entnehmen, da nur Wert darauf gelegt wurde, ein eventuelles Maximum bei 4° konstatieren zu können.

U. Behn und F. Kiebitz, Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude.[1] Mit dem zweiten Drudeschen App. wurde unter Benutzung der Starkeschen Einsenkmethode für Eis die DC 1,76 bis 1,88 gefunden; dieser Wert stimmt mit dem Quadrat des optischen Brechungsquotienten überein ($n^2_\infty = 1,74$ bis 1,77). In Übereinstimmung mit Abegg[2] fanden Vff. die DC konst. bis nahe zum Schmelzpunkt, wenn nicht das Eis aus schlechtem Wasser durch langsames Ausfrieren gewonnen war. Solches Eis zeigte eine höhere scheinbare DC, was durch die Abeggsche Annahme, daß in diesem Falle im Eis ein Netzwerk von feinen mit gut leitender Lsg. gefüllten Kanälen entsteht, erklärt wird. Der Absolutwert weicht von dem Abeggschen Werte (etwa 3) mehr ab, als man erwarten sollte. Die DC der fl. Luft wurde zu 1,49 bestimmt.

H. Schlundt, Dielektrizitätskonstante einiger anorganischer Lösungsmittel.[3] Mit Hilfe der Drudeschen Methode wurden die DC von PCl_3, PBr_3, PJ_3; $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3; SbJ_3; P_4; $SiCl_4$; N_2O_4 untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Trichlorid		Tribromid		Trijodid	
	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest
Phosphor . .	3,72	—	3,88	—	4,12	3,66
Arsen . . .	12,5	3,6	8,83	3,33	7,0	5,4
Antimon . .	33,2	5,3	20,9	5,05	13,9	9,1

Phosphor flüssig 3,85 (20°), fest 4,1 (20°),
N_2O_4 „ 2,56 (15°), „ 2,6 (—40°).

CCl_4[4]	2,18	17°	$GeCl_4$	?	
$SiCl_4$	2,40	16°	$SnCl_4$[5]	3,2	22°

1) Boltzmann-Festschrift 610 bis 617.

2) Wied. Ann. 65. 229 (1898); Jahrb. 4. 109; vgl. auch Fleming u. Dewar, Proc. Lond. R. Soc. 61. 2 u. 316 (1897); 62. 250 (1898); Jahrb. 4. 108ff.

3) J. Physic. Chem. 8. 122 bis 130.

4) Drude, Z. physik. Chem. 23. 309 (1897); Jahrb. 4. 99.

5) Schlundt, J. Phys. Chem. 5. 512 (1901); Jahrb. 8. 111, 190.

Vf. weist darauf hin, daß amorphe Substanzen den Sprung der DC beim Erstarren nicht zu zeigen pflegen. Soweit die ionisierende Kraft der untersuchten Substanzen gemessen ist[1], folgen sie der Nernst-Thomsonschen Regel.

H. E. Eggers[2], Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln und Lösungen. Die Messungen erfolgten nach der zweiten Drudeschen Methode. Im ersten Teil der Abhandlung werden die DCC einer Anzahl von org. meist S-haltigen Fll. angegeben.

	DC	*t*		DC	*t*
CH_3SCN	33	15,5	$C_5H_{11}SH$	4,9	18,0
C_2H_5SCN	31,2	11,5	C_6H_5NCO	3,36	17,0
$C_5H_{11}SCN$	17,1	19,5	C_4H_4S	2,85	13,0
			$C_2H_4S_2$	15,6	19,0
CH_3NCS	17,9	40,0			
C_2H_5NCS	22,0	15,0	CH_3COSH	17,3	21,0
C_3H_5NCS	17,3	17,6	$OH_3COC_2H_5CO$	25,7	18,0
C_6H_5NCS	8,5	11,6	$CH_3COC_7H_{15}CO$	27,4	19,0
			$CH_2(CN)_2$	46,3	32,6
			$CH_3CO(CH_3)_3$	12,6	17,5
			$C_7H_7NO_3$	23,8	19,8

Die Tabelle zeigt eine Abnahme der DC mit zunehmendem Molgewicht in homologen Reihen. Die Ausnahme des Methylsenföls erklärt sich leicht aus der höheren Temp., bei der diese Substanz untersucht werden mußte. Leider ist der Temp-koeffizient nirgends gemessen, so daß eine Extrapolation auf gleiche Tempp. unmöglich erscheint. Der Einfluß der Konstitution wird besonders deutlich an folgendem Beispiel:

Substanz	DC
$N\equiv C-C\equiv N$	2,52
$N\equiv C-CH_2-C\equiv N$	46,3
$N\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv N$	61,3

1) Walden, Z. anorg. Chem. **25**. 209 (1900); **29**. 380 (1902); Jahrb. **9**. 202; Tolloczko u. Walden, Z. physik. Chem. **30**. 709 (1899); Jahrb. **6**. 74.

2) J. Phys. Chem. 8. 14 bis 36.

wo die DC mit wachsender Entfernung der beiden C≡N-Gruppen außerordentlich stark ansteigt.

Der zweite Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit der Untersuchung von Lsgg. Untersucht wurden Lsgg. von S und P in CS_2; Menthol in Benzol, CS_2, Acetonitril; Kampfer in Benzol und CS_2. Es zeigte sich, daß die Mischungsregel für diese Lsgg. eines festen Körpers in Fll. nicht gültig war, sie zeigte sich nur bei Lsg. von S in CS_2 einigermaßen erfüllt.

Bei Lsgg. desselben Stoffes in versch. Lsg-mitteln ließ sich aus der DC der Lsg. nicht feststellen, daß der gelöste Stoff in versch. Lsg-mitteln denselben Einfluß hatte. Vf. schließt daraus, daß die DC einer Lsg. nicht eine einfache Funktion der Komponenten ist, sondern durch Verbb. (zwischen Lsg-mittel und gelöstem Stoff) von variabler Zus. definiert wird.

P. Eversheim[1], Verhalten von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand.

V. Crémieu und L. Malcles[2], Untersuchungen über feste Dielektrika. Vf. haben gefunden, daß eine aus einem Dielektrikum herausgeschnittene Scheibe eine beträchtliche wahre Ladung annimmt, wenn sie sich in einem starken elektrischen Felde befindet, etwa auf einer mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche verbundenen Metallplatte. Weitere, quantitative Untersuchungen dieser Erscheinung werden in Aussicht gestellt.

Chemische und elektrische Energie.

Theorie der Stromerzeugung.

Allgemeines, zweiter Hauptsatz, Nernstsche Formel. — F. Drouin beschreibt eine Methode zur Messung von Potentialdifferenzen mittels elektrostatischer Apparate[3], eine Ausarbeitung einer Methode von Marchant und Worral zur Messung von höheren Spannungen mit Voltmetern für niedrigere Spannungen. Da die Voltmeter für hohe Spannungen teuer und nicht besonders haltbar

1) Ann. Phys. **13.** 492 bis 511. Ausführliche Publikation der im Jahrb. **10.** 190 bis 191 besprochenen Untersuchungen.

2) C. r. **139.** 790 bis 792.

3) Electricien (2) **27.** 91 bis 92.

sind, dürfte dieses Verfahren manche Anwendung finden. In Fig. 48 ist die Spannung E zwischen den beiden Leitern zu messen. Kapazität C_1 ist in Serie, C_2 parallel mit dem Voltmeter geschaltet. C_2 ist sehr groß gegenüber der Kapazität des Voltmeters. Sind die Kapazitäten und die Widd. von C_1 und C_2 nicht sehr versch. und nennt man E_2 die Spannung am Voltmesser, so ist

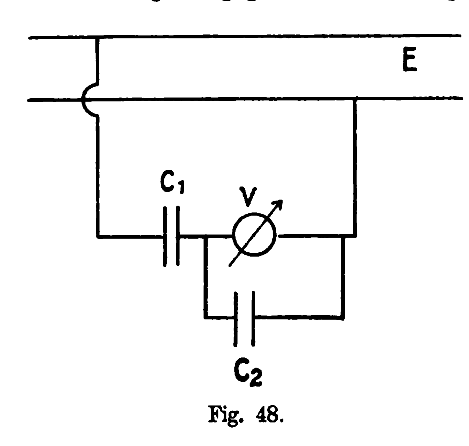
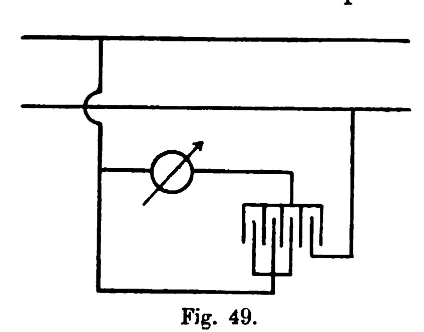


Fig. 48.

$$\frac{E_2}{E} = \frac{C}{C_1 + C_2}.$$

Man erhält also E aus der Spannung am Voltmesser. Die Messungen zeigen, daß $\frac{E}{E_2}$ bis auf 1 % konst. ist, daß man also mit dieser Konst. E aus der Ablesung berechnen kann. Um den App. weniger voluminös zu machen, kann man die beiden Kondensatoren in einen vereinigen, wie Fig. 49 zeigt.

Woolsey Mc. A. Johnson gibt in einer Arbeit über die Theorie der Elektrodenpotentiale[1] eine exakte und sehr klare Ableitung der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung, sowie der Nernstschen Formel über die EMK von Elementen.


Fig. 49.

E. Ariès[2] (Theorie der verdünnten Lösungen, basiert auf das Gesetz von van't Hoff) leitet aus dem van't Hoffschen osmotischen Grundgesetz $p \cdot v = RT$ und dem Ausdruck von Gibbs für das Potential einer Lsg. Beziehungen zwischen der Zus. einer Lsg. einerseits, und dem Potential von reinem Lsg-mittel und vom Lsg-mittel in der Lsg. andererseits ab.

Veranlaßt durch die im vorletzten Jahre besprochene[3] Arbeit von Richards hat J. H. van't Hoff Gleichungen und Berechnungen über den Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit[4] aufgestellt. Die Grundgleichung,

1) Elch. Ind. 2. 97 bis 99. 2) C. r. 139. 401 bis 404. 3) Jahrb. 9. 240.
4) Boltzmann-Festschrift 1904. 233 bis 241.

auf der sich die Erörterungen aufbauen, ergibt sich folgendermaßen: Ist E die freie Energie, Q die Wärmeentw., T absolute Temp., P die Temp., bei welcher eine Umwandlung stattfindet (bei der z. B. der Schmelzpunkt liegt), so erhält man unter der Voraussetzung, daß Q konst. ist, den Ausdruck:

$$E = Q\frac{P-T}{P} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

E ist die Energie, die die Umwandlung bei der Temp. T gerade zurückhält, Q die Umwandlungswärme. Daraus ergibt sich:

1. Beim absoluten Nullpunkt ist die freie Energie:

$$E_0 = Q \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

2. Bei der Umwandlungstemp. ist die freie Energie:

$$E_p = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

3. ergibt sich das bekannte Gesetz (II. Hauptsatz):

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E-Q}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Hier ist nun die Änderung der spez. Wärme als Null angenommen. Nennen wir die spez. Wärme vor und nach der Rk. S_A und S_B, und setzen $S = S_A - S_B$, so ist bekanntlich:

$$dQ = S \cdot dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Ist S unabhängig von der Temp., so erhält man durch Integration (für $T = 0$ ist $Q = Q_0$):

$$Q = Q_0 + S \cdot T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

Dies in Gleichung 4 eingesetzt und integriert, gibt:

$$E - Q_0 = AT - ST \ln T \quad \ldots\ldots \quad (4a)$$

A ist eine Integrationskonst. Für $T = 0$ wird $E_0 = Q_0$, so daß obige Gleichung übergeht in:

$$E = E_0 + AT - ST \ln T \quad \ldots\ldots \quad (4b)$$

und differenziert:

$$\frac{dE}{dT} = A - S \cdot (1 + \ln T) \quad \ldots\ldots \quad (4c)$$

Die Gleichung 4b hat viele Ähnlichkeit mit einer Gleichung von Lewis.[1] Die freie Energie einer Umwandlungsrk. setzt sich also nach Gleichung 4b aus drei Summanden zusammen. Der erste, E_0, ist die Umwandlungsarbeit beim absoluten Nullpunkt. Das zweite Glied ergibt sich, wenn man Umwandlungen betrachtet, bei denen die ganze Arbeit diesem Glied zuzuschreiben ist, z. B. Konz-ände-

1) Jahrb. 9. 245.

rung ohne innere Arbeitsleistung, wie die Ausdehnung eines verd. Gases oder die Verd. einer Lsg. Dann ist:

$$E = A \cdot T = 2\,T \cdot \ln \frac{C_B}{C_A},$$

worin C_B und C_A die Konzz. nach- und vorher sind. Das dritte Glied von Gleichung 4b dürfte mit der Änderung der potentiellen Energie unter dem Einfluß der Temp. zusammenhängen. — Betrachtet man Umwandlung ohne Konz-änderung, so verschwindet in Gleichung 4c der Summand A und man erhält:

$$\frac{dE}{dT} = -S\,(1 + \ln T) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (4\,d)$$

Diese Beziehung hat Richards empirisch gefunden.[1] Der Proportionalitätsfaktor von S würde bei 18° dann etwa 6,7 betragen ($\ln T = \ln 291 = 5{,}66$), so daß wir hätten:

$$\frac{dE}{dT} = -6{,}7 \cdot S.$$

Diese Proportionalität trifft in der Tabelle von Richards nicht zu, wohl deshalb, weil die Werte für S, welche im allgemeinen klein sind, der Differenz zweier sehr großer Zahlen entnommen sind, z. B. für $Ni + CuSO_4$ ist $S = 14997 - 14966 = 31$. Rechnet man in der Tabelle das Verhältnis zwischen $\frac{dE}{dT}$ und S nicht für die einzelnen Stoffe aus, sondern schreibt die Rk. mit den größten Zahlen voran, und schreibt statt des Quotienten für die einzelnen Rkk. den Quotienten der Summe aller darüber stehenden, so erhält man folgende Tabelle:

	S	$\frac{dE}{dT}$	$\Sigma\frac{dE}{dT} : -\Sigma s$
$Mg + ZnSO_4$ . .	124	— 623	5
$Mg + CuSO_4$ . .	106	— 620	5,4
$Mg + NiSO_4$ . .	75	— 550	5,9
$Mg + FeSO_4$ . .	65	— 540	6,3
$Zn + FeSO_4$ . .	— 60	76	7,3
$Zn + NiSO_4$ . .	— 50	75	8
$Fe + CuSO_4$ . .	41	— 75	7,5
$Ni + CuSO_4$ . .	31	— 69	7
$Zn + CuSO_4$ . .	— 17	10	7,4
$Fe + NiSO_4$ . .	10	— 3	7,1

Es scheint also der Quotient in der letzten Reihe nahe = 6,7 zu sein.

1) Jahrb. 7. 58.

Bei der Schmelzung und ähnlichen bei bestimmter Temp. vor sich gehenden Umwandlungserscheinungen kann man in den Gleichungen 4b und 4c A nicht mehr vernachlässigen, wenn es auch nur eine kleine Rolle spielt. Nun kann $S_B - S_A = S$ größer oder auch kleiner als Null sein; in ersterem Falle nimmt Q mit der Temp. linear ab, im zweiten Falle steigt es. Für $T = 0$ ist auch $E = Q_0$,

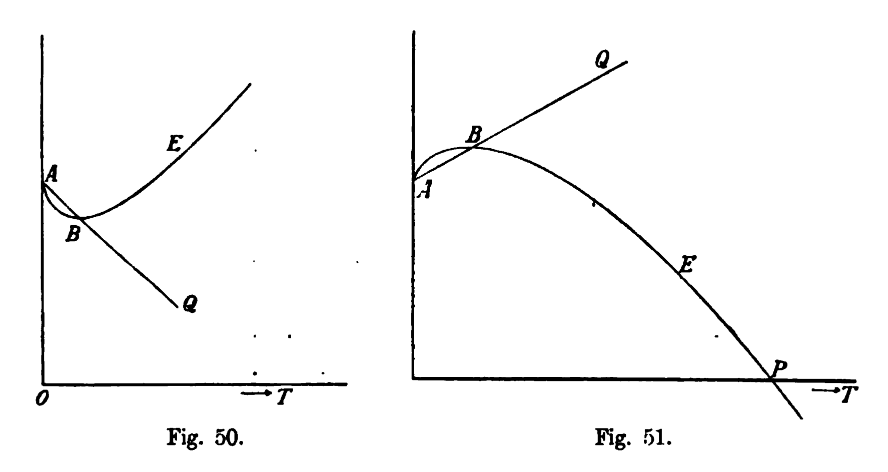


Fig. 50. Fig. 51.

d. h. die Kurven für Q und E mit der Temp. beginnen, wie Fig. 50 und 51 zeigt, an demselben Anfangspunkt A. Ferner ergibt sich aus Gleichung 4c:

$$\text{für } S > 0 \text{ ist } \left(\frac{dE}{dT}\right)_0 = +\infty, \text{ für } S < 0 \text{ ist } \left(\frac{dE}{dT}\right)_0 = -\infty,$$

und ferner bei steigender Temp.:

$$\text{für } S > 0 \text{ ist } \frac{dE}{dT} \text{ negativ, für } S < 0 \text{ ist } \frac{dE}{dT} \text{ positiv,}$$

d. h. bei einer Temp., wo $E = Q$ ist, muß $\frac{dE}{dT}$ ebenfalls Null werden, und die Tangente an der E-Kurve in diesem Punkt (in der Figur mit B bezeichnet) ist parallel der T-Achse. In dem Falle, wo S größer als Null ist (z. B. Umwandlungserscheinungen), geht E schließlich durch Null und wechselt in dem Punkt P in Fig. 51 sein Vorzeichen. Für solche Erscheinungen ist stets $S_A > S_B$, d. h. die bei höherer Temp. stabilere Form hat die größere spez. Wärme. Daraus ergibt sich z. B., daß die spez. Wärme des flüssigen Körpers größer sein muß als diejenige des festen. Folgende Tabelle bestätigt dies.

	s_A (Sp. W. flüssig)	s_B (Sp. W. fest)		s_A (Sp. W. flüssig)	s_B (Sp. W. fest)
Apiol . . .	0,38	0,3	Myristinsäure .	0,54	0,45
Benzol . . .	0,43	0,35	Naphthalin . .	0,44	0,33
Benzoesäure .	0,37	0,27	Naphthylamin .	0,39	0,38
Betol . . .	0,27	0,22	Natriumnitrat .	0,41	0,28
Blei	0,036	0,034	Nitronaphthalin	0,36	0,28
Brom . . .	0,11	0,084	Phenylessigsäure	0,49	0,33
Chlorblei . .	0,1	0,071	Phosphor . .	0,2	0,18
α-Crotonsäure	0,52	0,44	Quecksilber . .	0,034	0,032
Diphenylamin	0,45	0,31	Schwefel . . .	0,24	0,16
p-Dibrombenzol	0,21	0,15	Schwefelsäure .	0,085	0,063
Essigsäure . .	0,48	0,46	Silber	0,075	0,06
Jodblei . . .	0,065	0,03	p-Toluidin . .	0,6	0,46
Kalium . . .	0,25	0,17	Wasser . . .	1	0,5
Kaliumnitrat .	0,33	0,24	Wismut . . .	0,036	0,03
Laurinsäure .	0,53	0,46	Zinn	0,064	0,056

Dieselbe Regel läßt sich auch für die Umbildung allotroper Elemente oder polymorpher Verbb. erwarten, doch sind hier die Zahlen noch etwas unsicher. Für Elemente liegen folgende Daten vor:

	s_A	s_B
C	0,114 (Graphit bei — 50°),	0,0635 (Diamant bei — 50°),
C	0,467 („ „ 1000°),	0,459 („ „ 1000°),
P	0,17 bis 0,2 (gelb),	0,17 (rot),
S	0,18 „ 0,2 (prismatisch),	0,16 (rhombisch),
Sn	0,56 (metallisch),	0,55 (grau),

und für polymorphe Verbb. folgende Tabelle:

	s_A	s_B		s_A	s_B
AgJ	0,0577	0,0544	$PbJ_2 \cdot AgJ$ . .	0,0567	0,0475
$Cu_2J_2 \cdot 12\,AgJ$	0,058	0,0588	KNO_3	0,285	0,203
$Cu_2J_2 \cdot 4\,AgJ$.	0,0702	0,0565	NH_4NO_3 (31°) .	0,355	0,407
$Cu_2J_2 \cdot 3\,AgJ$.	0,0726	0,0596	NH_4NO_3 (82,5°)	0,426	0,355

Hier bezieht sich s_A auf die bei höherer Temp. stabile Form. Die in der letzten Tabelle auftretenden Abweichungen dürften auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Die folgende Tabelle bestätigt die Regel für die Scheinschmelzung einiger Salzhydrate, die durch Kristallwasserabspaltung hervorgerufen ist.

	s_A	s_B
$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	0,569	0,445[1]
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	0,56	0,345[1]
$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$	0,734	0,408[1]
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	0,433	0,227[2]
$CaN_2O_6 \cdot 4\,H_2O$	0,519	0,397[2]

Aus der Gleichung 4a ergibt sich die **van't Hoff**sche Regel, daß eine Gleichgewichtsverschiebung durch Abkühlung sich immer so vollzieht, daß die Rk. Wärme entw. Die Gleichung zeigt, daß Q stets die Rk-richtung beherrscht, woraus sich die vielfache Gültigkeit der sog. **Tompson-Berthelot**schen Regel erklärt. Dies ist bei niederen Tempp. der Fall, bei höheren treten auch die anderen beiden Faktoren in Wirksamkeit, und bei ganz hohen Tempp. werden nur diejenigen Rkk. im Sinne der Wärmeabsorption erfolgen, bei welchen die spez. Wärme der gebildeten Produkte die größere ist. Dies erklärt ohne weiteres die Ausnahmen von der eben genannten **van't Hoff**schen Regel. Z. B. bei den Disss. bei hoher Temp. vollziehen sich nicht allgemein die Rkk., welche unter Wärmeabsorption verlaufen,

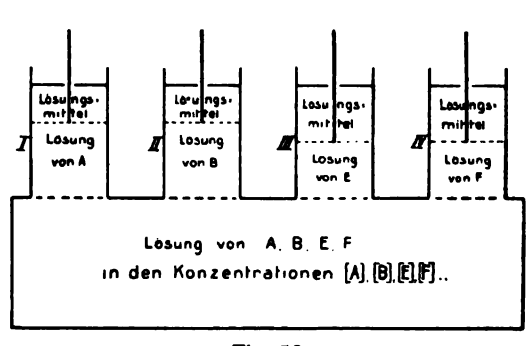


Fig. 52.

sondern diejenigen Umwandlungen sind vorherrschend, die mit einem Zerfall identisch sind, und wo durch die vermehrten Molekülzahlen die spez. Wärme ansteigt. Vgl. den von **Bodländer** erwähnten Fall.[3]

A. A. Noyes[4] veröffentlicht eine **Ableitung des Massenwirkungsgesetzes und des Temperatureinflusses auf das Gleichgewicht.** Er bringt in einen Raum die Stoffe der Rk.

$$aA + bB \ldots \rightleftarrows eE + fF \ldots$$

in den Konzz. $[A]$ $[B]$ $[E]$ $[F]$

Bei diesen Konzz. befinde sich das System im Gleichgewicht, und sie seien klein genug, um die Gasgesetze anwendbar zu machen. In die vier anhängenden Zylinder (Fig. 52) bringt Vf. Lsgg. der Stoffe in der Konz. 1. Nun wird in den Zylindern I und II der Stempel,

1) **J. Tammann**, Kristallisieren und Schmelzen, S. 45 (1903).
2) **E. C. Pickering**, Beiblätter **16**. 511 (1892).
3) Z. Elch. 8. 835 (1902).
4) Separatabzug in Fahnenkorrektur.

der durchlässig ist für Wasser, nicht aber für die gelösten Stoffe, gedrückt, bis die Konzz. $[A]$ und $[B]$ erreicht sind, während der Zylinder unten abgeschlossen bleibt. Dann werden die Böden der Zylinder ersetzt durch Wände, die nur für die in den Zylindern vorhandenen Stoffe durchlässig sind, nicht für die andern, und a Mol von A und b Mol von B in das Hauptreservoir gepreßt; gleichzeitig e Mol E und f Mol F in die Zylinder III und IV eingesogen, letztere dann durch Änderung der Stempelstellung auf die Konz. 1 gebracht. Im Reservoir stellt sich Gleichgewicht her, und die dabei entstehende Arbeit muß gleich sein der bei der Dislokation aufgewandten:

$$W = RT \log \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} + RT(e + f - a - b).$$

Die Arbeit ist aber konst., d. h. unabhängig vom Wege, und da die übrigen Faktoren ebenfalls konst. sind, erhält man das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} = \text{konst.} = K.$$

Einzige Annahme bei der Ableitung ist die Gültigkeit der Gasgesetze. Nennt man nun die Zunahme der Molekelanzahl bei der Rk. $\varDelta N = e + f - a - b$, so ist

$$W = RT \ln K + RT\varDelta N \quad \text{und} \quad \frac{dW}{dT} = RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln K + R\varDelta N;$$

wird beides eingesetzt in die Helmholtzsche Gleichung

$$W + U = T \frac{dW}{dT},$$

so ergibt sich schließlich die van't Hoffsche Formel

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}.$$

Nennt man c_1 und c_2 die Wärmekapazitäten vor und nach der Rk., so ergibt die bekannte Beziehung zwischen den Wärmetönungen U_1 und U_2 bei den Tempp. T_1 und T_2 mit den Kapazitäten c_1 und c_2, kombiniert mit der letzten integrierten Gleichung den Ausdruck:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{U - T_1(c_1 - c_2)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{(c_1 - c_2)}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

M. Cantor berechnet in einer Veröffentlichung Über das mechanische Äquivalent chemischer Reaktionen und die Arbeitsleistung von Wärmemotoren[1], wieviel mechanische Arbeit aus einer bestimmten Menge chem. Energie gewonnen werden kann, gleichgültig, ob der Umweg über Wärme genommen wird oder

1) Physik. Z. 5. 379 bis 283.

nicht. Als mechanischen Effekt der Umsetzung bezeichnet er die Summe der aus der chem. Rk. direkt und der aus der Wärme gewonnenen Arbeit. Der Grenzwert dieses Effektes, d. h. die größte Arbeit, die ein beliebig gearteter Motor aus der Rk. gewinnen kann, nennt er das mechanische Äqu. der Rk. Bei reversiblen Rkk. werden Effekt und Äqu. gleich. Vf. berechnet das mechanische Äqu. einer Rk., in der C zu CO und CO_2 verbrannt wird durch ein Metalloxyd, welches dabei in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeht. Die Arbeit des Motors ist stets kleiner als das mechanische Äqu., der Unterschied ist abhängig von der Temp-differenz zwischen Rk-raum und Umgebung, und ist vorzugsweise durch mangelhafte Vorwärmung bedingt. Vielleicht ist Braunstein ein geeignetes Oxydationsmittel für chem. Motoren.

H. le Chatelier gibt in einer Veröffentlichung Über die mechanische Arbeitsfähigkeit der Brennstoffe[1] eine kurze Übersicht über den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie und über die Bedingungen, unter denen man ohne Verlust die maximale Arbeit einer Rk. gewinnen kann. Es wird z. B. ein Kreisprozeß beschrieben, betreffend die Rk. von $C + CO_2$, mit dem man den Prozeß reversibel, d. h. also mit maximaler Arbeitsausbeute vollziehen kann. Darauf bespricht Vf. die Verluste, die man bei der Verbrennung der Kohle und bei dem Umsatz der dabei frei werdenden Arbeit in Maschinenarbeit zu gewärtigen hat, und hebt die großen Vorteile hervor, die ein auch noch so wenig gut arbeitendes Kohle-Element gegenüber der bisherigen Kohleverwertung haben würde.

De Forcrand bespricht das Berthelotsche Prinzip der maximalen Arbeit und die thermodynamische Theorie der freien Energie (Über die Möglichkeit chemischer Reaktionen[2]). Er meint, daß die Ungleichung $q > 0$ das beste Kriterium für die Möglichkeit der Rk. ist, während die Helmholtzsche Gleichung schwer zu prüfen sei. Es ist bedauerlich, daß vielen französischen Forschern die meisten Arbeiten entgehen, die nicht gerade in den C. r. erschienen sind.

In einer zweiten Mitteilung über dasselbe Thema[3] setzt de Forcrand seine Ansichten genauer auseinander und schließt mit den Worten: „Das strenge Prinzip (welches der Vf. Principe du maximum de chaleur transformable zu nennen vorschlägt) kann von keinem praktischen Nutzen sein, dagegen das Prinzip du travail maximum, welches eine Vereinfachung ist, muß stets als der einzige Leitfaden betrachtet werden, welches wir in Wirklichkeit besitzen."

1) Rév. de Metallurgie 1. 402 bis 404.

2) C. r. 139. 905 bis 908. 3) Ib. 139. 908 bis 911.

Wie sich Vf. mit den vielen Ausnahmen vom Berthelotschen Prinzip und exakten Bestätigungen der Helmholtzschen Formel auseinandersetzen will, ist nicht recht verständlich.

Über diese beiden Veröffentlichungen von de Forcrand freut sich M. Berthelot[1] sehr in einer Notiz: Bemerkungen über einige thermochemische Regeln und über die Möglichkeit, Reaktionen vorauszusagen; er zählt eine Reihe von Beispielen auf, die sein Prinzip du travail maximum bestätigen, und erklärt zum Schluß, daß er erfreut ist, aus der obigen Arbeit von Forcrand zu sehen, „daß der Wert und die Fruchtbarkeit dieses Gesetzes durch die Meinung der meisten experimentellen Chemiker gestützt wird". Eine Widerlegung der Ansichten des Vf. ist, wie man weiß, zwecklos. Da dieses Gesetz zuerst von J. Thomsen ausgesprochen und von Berthelot nur formuliert ist, und da Thomsen die Unrichtigkeit desselben längst erkannt hat, ist die Überzeugung Berthelots auch nicht von wesentlichem Einfluß. Es wäre aber interessant zu erfahren, wen Vf. zu den „Experimentalchemikern" zählt.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes durch Änderung des Druckes bestimmte A. Jouniaux[2] an den Haloiden von Ag und Pb. Da bei der Rk.

$$2\,AgCl + H_2 \rightleftarrows 2\,Ag + 2\,HCl$$

das Gasvol. vergrößert wird, so muß Druck das Gleichgewicht nach links verändern. Die Versuche geben gute Übereinstimmung mit der Theorie von Le Chatelier[3], die Vf. für diesen Fall entw. Sind v_1 und v_3 die Voll. von H_2 und HCl im Gasgemisch am Schluß der Rk., und ist $\alpha = v_3/(v_1 + v_3)$, so erhält man u. a.

Anfangsdruck des H_2	Temp.	α beob.	α ber.
380	540	0,918	0,920
60	540	0,950	0,954
380	640	0,940	0,942
60	640	0,975	0,972

Nicht so gut, aber immerhin ziemlich gut ist die Übereinstimmung bei der Rk. $2\,AgBr + H_2$, während AgJ bei 700° nicht merklich reduziert wird. $PbCl_2$ wird bei 600° wenig, $PbBr_2$ sehr wenig, PbJ_2 unmerkbar durch H_2 reduziert.

Eine theoretisch wichtige Beobachtung über den Einfluß des Druckes auf chem. Rkk. veröffentlicht W. Spring[4] (Über die Zersetzung einiger sauren Sulfate infolge von mechanischer

1) C. r. **139**. 1005 bis 1009.
2) Ib. **99**. 786.
3) J. chim-phys. **1**. 609 bis 616.
4) Rec. trav. P. B. **23**. 187 bis 201.

Deformation). Eine Verb., dessen Vol. größer ist, als die Summe der Volumina der Konstituenten, muß sich bekanntlich durch Anwendung genügenden Druckes zersetzen (z. B. $As_2S_3 6H_2O$, dessen Vol. 188,2 ist, zersetzt sich unter Druck in As_2S_3 und $6H_2O$, deren Voll. 71,3 + 108 = 179,3 sind). Vf. fand aber, daß auch Verbb., bei denen die Vol-verhältnisse umgekehrt liegen, durch Druck zerfallen können. So ist das Vol. von $2NaHSO_4$ = 98,6, das von $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ = 106,4, trotzdem zerfällt das saure Salz bei Druck in eine H_2SO_4-reiche flüssige, und eine weniger H_2SO_4 enthaltende feste Phase. Ähnlich verhalten sich die sauren Sulfate der anderen Alkalimetalle mit kleinem Atomgewicht, während zur Zers. der Sulfate von Rb und Cs der dem Vf. zur Verfügung stehende Druck nicht ausreichte. Temp-erhöhung wurde vermieden. Vf. glaubt, daß es sich um eine Pseudoverflüssigung handelt, indem der Druck die innere Reibung verringert, und so eine Umwandlung in eine andere Modifikation erleichtert. Wahrscheinlich werden diese Versuche Streiflichter auf die unter hohem Druck entstandenen geologischen Bildungen werfen.

Einige interessante Versuche veröffentlichen R. P. van Calcar und C. A. Lobry de Bruyn Über die Konzentrationsänderungen von Lösungen und über die Kristallisation gelöster Substanzen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft.[1] Die Vff. stellen zunächst die Literatur der bisherigen Versuche, mit Hilfe der Zentrifugalkraft und der Schwerkraft Konz-änderungen in Lsgg. hervorzurufen, übersichtlich zusammen. Die Versuche der Vff. gehen von van Calcars Versuchen aus, durch die Zentrifuge konz. Lsgg. antitoxischer Substanzen in immunisierenden Serumlsgg. zu erhalten. In die rotierende Trommel hinein reichen vier Röhren zwecks Probenahme, eine in die Mitte, die aber bei den meisten Versuchen, da die Trommel nicht ganz gefüllt war, leer bleibt, eine an die Peripherie und zwei in bestimmten Abständen dazwischen. Ein Vorversuch mit Kaliumsulfocyanat ergab qualitativ die größere Konz. an der Peripherie. Die quantitativen Versuche wurden an Stoffen von höherem Mol-gewicht gemacht. Eine 0,2035 n. KJ-Lsg., 3 Std. lang mit 2400 Touren pro Minute zentrifugiert, ergab:

Probenahme	I (Mitte)	II	III	IV (Peripherie)
	leer	0,1065	0,3250	0,2510

Eine Lsg. von Saccharose von 12 %, die eine Polarisation von 46,8° hatte, ergab nach 4 Std. bei 2000 Touren

leer	41°	51,5°	47,0°

1) Rec. trav. P. B. **23**. 218 bis 223.

Auffällig ist, daß die Konz. in III größer ist, als an der Peripherie, es ist das aber wohl auf die Störung durch die plötzliche Verlangsamung zurückzuführen, die vor der Probenahme eintreten mußte. Versuche mit Sand ergaben ebenfalls einen größeren Sandreichtum in III als in IV. — Ferner wurde eine gesättigte Glaubersalzlsg. bei 9° C. 5 Std. mit 2400 Touren zentrifugiert, welche 8,78 % Na_2SO_4 (Anhydrid) enthielt. Es zeigte sich, daß $^3/_8$ des Salzes an der Peripherie auskristallisiert war. Eine Rechnung ergibt, daß an der Peripherie eine Kraft von 400000 Dynen herrscht, d. h. etwa 400mal so viel als die Schwerkraft leistet.

Hier mag eine Notiz von W. P. Dreaper über Gravitation und chemische Wirkung[1] erwähnt werden. Vf. hält die Gravitation für keine primäre Energie, sondern glaubt, daß dieselbe durch die in den Weltenraum ausgesandten Strahlen der auf den Weltkörpern stattfindenden Energieänderungen zustande kommt. Die Entw. des Vf. läßt sich in kurzem Auszuge nicht wiedergeben. Er sucht eine Beziehung zwischen Gravitation und chem. Affinität aufzustellen und betrachtet von diesem Standpunkte eine Reihe chem. Rkk.

Anschließend an die Berechnungen von Bodländer[2] hat H. v. Jüptner die freien Bildungsenergien einer Anzahl technisch wichtiger Reaktionen berechnet.[3] In einem allgemeiner gehaltenen Vortrage[4] bespricht er die Wichtigkeit der Anwendung der Hauptsätze der Wärmetheorie für das Verständnis technischer Erfahrungen, wie z. B. zur Erklärung des Verhaltens von Nitroglyzerin, das, frei entzündet, ruhig abbrennt, unter Druck zur Entzündung gebracht dagegen die furchtbaren Sprengwirkungen äußert.

Kennen wir das Gleichgewicht einer Rk. bei einer bestimmten Temp. ϑ, so ergibt sich die freie Energie der Rk. bei dieser Temp. nach der van't Hoffschen Formel

$$A_\vartheta = RT \ln K + RT[\Sigma_n \ln C] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo der Ausdruck in der eckigen Klammer dem Einfluß der Konzz. Rechnung trägt. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie ist die freie Energie bei 0° $A_0 = q_0$, die Wärmetönung bei der Temp. t

$$q_t = q_0 + (c_0 - c_t) T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

woraus sich q_0 berechnen läßt. c_0 und c_t sind die Wärmekapazitäten vor und nach der Rk. Nimmt man an, daß die Änderung der freien

1) Chem. N. **90**. 53 bis 55.
2) Z. Elch. **8**. 833; Jahrb. **9**. 247.
3) Z. anorg. Chem. **39**. 49 bis 68, **40**. 61 bis 64 u. 65 bis 67, **42**. 235 bis 249.
4) Naturforscher u. Ärzte **1904**.

Energie eine lineare Funktion der absoluten Temp. ist, so erhält man für die Energie bei der Temp. T

$$A_T = A_0 + \frac{A_\vartheta - A_0}{\vartheta} \cdot T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Diese Annahme wäre aber nur dann richtig, wenn die spez. Wärme der Körper von der Temp. unabhängig wäre. Sie ist aber eine Funktion der Temp., etwa nach der empirischen Gleichung

$$c = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Durch Benutzung der Helmholtzschen Gleichung $A - q_T = T\frac{dA}{dT}$ und der Gleichung 1 gelangt Vf. zu der Schlußgleichung

$$A_T = A_0 + BT - 2{,}3026\,(\alpha_1 - \alpha_2)\,T \log T - (\beta_1 - \beta_2)\,T^2 \quad (5)$$

indem er die Glieder mit höheren Potenzen von T vernachlässigt. Die Integrationskonst. B ist

$$B = R \cdot K' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo die der Rk. zugehörige Konst. K' aus der van't Hoffschen Gleichung zu entnehmen ist, deren Integrationskonst. sie bildet:

$$d \ln k = -\frac{q_T dT}{RT^2}; \quad \int \frac{q_T dT}{RT^2} + \ln k = K'.$$

K' bestimmt die Beziehung zwischen Gleichgewicht der Rk. und Temp.

Mit beiden Gleichungen 3 und 5 berechnet Vf. die freien Bildungsenergien mehrerer Rkk. Wir geben die Schlußgleichungen des Vf. für die freien Energien wieder, wiewohl dieselben wegen einiger anzuzweifelnder Voraussetzungen nicht die Sicherheit beanspruchen können, die die Bodländerschen Gleichungen charakterisiert. Auch scheinen die Rechnungen nicht ganz ohne Rechenfehler zu sein. q_T sind die Gleichungen für die Wärmetönung, A_T für die freien Energien; die geklammerten chem. Symbole bedeuten den Druck der betreffenden Gase.

$$H_2 + O = H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

$$q_T = 58294{,}6 + 2{,}25\,T - 0{,}002\,T^2,$$
$$A_T = 58294{,}6 - 5{,}18\,T(\log T + 2{,}56) + 0{,}002\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[H_2][O_2]^{1/2}}{[H_2O]}.$$

$$CO + O = CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

$$q_T = 68182{,}4 + 2{,}25\,T - 0{,}0028\,T^2$$
$$A_T = 68182{,}4 - 5{,}18\,T(\log T + 4{,}272) + 0{,}0028\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[CO][O_2]^{1/2}}{[CO_2]}.$$

$$C + O = CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

$$q_T = 28674{,}5 + 0{,}49\,T + 0{,}00216\,T^2$$
$$A_T = 28674{,}5 - 1{,}128\,T(\log T - 9{,}158) - 0{,}00216\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[O_2]^{1/2}}{[CO_2]}.$$

$$C + O_2 = CO_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (d)$$

$$q_T = 96856{,}9 + 2{,}74\,T - 0{,}00064\,T^2$$

$$A_T = 96856{,}9 - 6{,}31\,T(\log T + 1{,}87) + 0{,}00064\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[O_2]}{[CO_2]}.$$

$$N_2 + O_2 = 2\,NO \quad \ldots\ldots\ldots \quad (e)$$

$q_T = -43000$ (unabhängig von der Temp.)

$$A_T = -43000 - 99011{,}37 \log T + 4{,}56\,T \log \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2}.$$

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (f)$$

$$q_T = 21787{,}5 + 9{,}0\,T - 0{,}00048\,T^2$$

$$A_T - 21787{,}5 - 20{,}72\,T(\log T - 2{,}163) + 0{,}0048\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}.$$

$$2\,CO = CO_2 + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (g)$$

$$q_T = 39507{,}9 + 1{,}76\,T - 0{,}00496\,T^2$$

$$A_T = 39507{,}9 - 4{,}054\,T(\log T + 8{,}006) + 0{,}00496\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots \quad (h)$$

$$q_T = -9887{,}8 + 0{,}0008\,T^2$$

$$A_T = -9887{,}8 + 8{,}86\,T - 0{,}0008\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[H_2][CO]_2}{[H_2O][CO]}.$$

$$H_2O + C = CO + H_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (i)$$

$$q_T = -29620{,}1 - 1{,}76\,T + 0{,}00416\,T^2$$

$$A_T = -29620{,}1 + 4{,}052\,T(\log T + 5{,}824) - 0{,}00416\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[H_2O]}{[H_2][CO]}.$$

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2 \quad \ldots\ldots \quad (k)$$

$$q_T = -19732{,}3 - 1{,}76\,T + 0{,}00336\,T^2$$

$$A_T = -19732{,}3 + 4{,}05(\log T + 3{,}64)\,T - 0{,}00336\,T^2 + 4{,}56\,T \log \frac{[H_2O]^2}{[CO_2][H_2]^2}.$$

Vf. zeigt an Tabellen und Kurven, daß die nach Gleichung 3 berechneten A-Werte besonders bei höheren Tempp. sehr von den obigen nach Gleichung 5 berechneten abweichen können. Die Kurve für Rk. (c) gibt bei etwa 4400° ein Minimum der freien Energie, wie ja auch Le Chatelier in derselben Gegend ein Maximum der Diss. des CO_2 fand. Aus den Kurven der Fig. 53, die den Verlauf von q_T und A_T sämtlicher Rkk. mit der Temp. zeigt, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Tempp., bei denen q_T und A_T Null werden, sind versch. Nur bei $N + O = NO$ ist q_T konst. Die übrigen Wärmetönungskurven zeigen oft Maxima oder Minima. Die freien Energiekurven sind für viele Rkk. innerhalb großer Temp-Intervalle fast geradlinig, können hier also nach Gleichung 3 berechnet werden; die anderen zeigen Maxima oder Minima, zuweilen sogar doppelte Krümmung. Meist ist die freie Energie kleiner als die Bildungswärme, zuweilen schneiden sich die Kurven, bei $NO = O + N$ ist aber die freie Energie größer.

Hieran anschließend geben wir aus dem schönen und wertvollen Buch von F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen[1], Formeln für die freie Energie einiger der obigen Rkk.

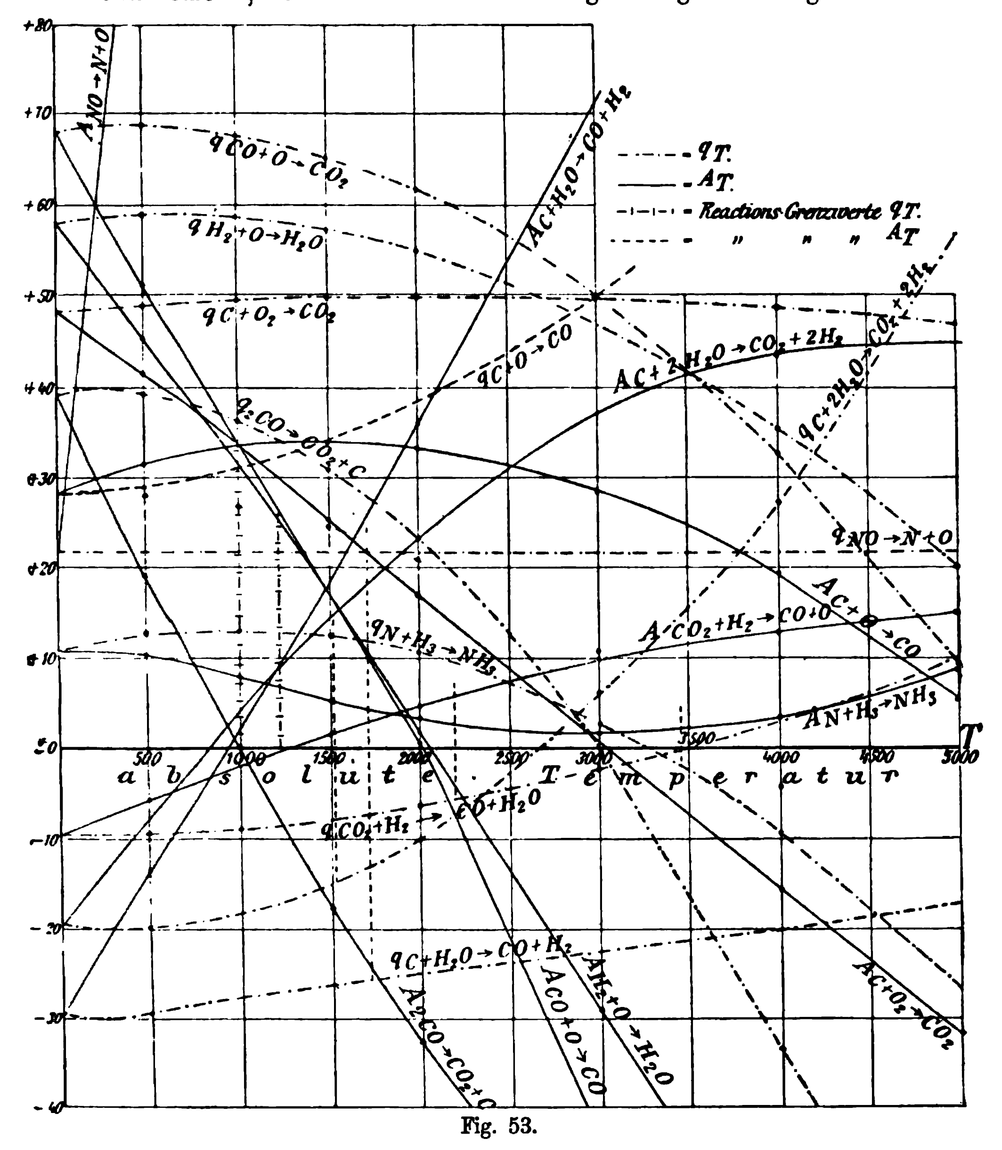


Fig. 53.

wieder, die er durch sorgfältige kritische Bearbeitung des vorliegenden Beobachtungsmateriales gewonnen hat. Die eckig geklammerten chem. Symbole sind Partialdrucke, gemessen in Atmosphären.

1) Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin, 1905.

$$^1/_2 N_2 + ^1/_2 O_2 = NO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (e)$$

$$A = -21500 + 2{,}45\,T - R\,T \ln \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}},$$

q als unabhängig von der Temp. angenommen.

$$^1/_2 H_2 + ^1/_2 Cl_2 = HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (l)$$

$$A = 22000 + 1{,}34\,T - R\,T \ln \frac{HCl}{[Cl_2]^{1/2}[H_2]^{1/2}},$$

q unabhängig von der Temp.

$$^1/_2 Br_2 + ^1/_2 H_2 = BrH \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (m)$$

$$A = 12200 + 2\,T - R\,T \ln \frac{[HBr]}{[H_2]^{1/2}[Br_2]^{1/2}},$$

q unabhängig von der Temp.

$$^1/_2 J_2 + ^1/_2 H_2 = HJ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (n)^1$$

$$A = 89{,}575 + 1{,}580\,T \ln T - 2{,}67\,T - 0{,}00549\,T^2 - R\,T \ln \frac{[HJ]}{[J_2]^{1/2}[H_2]^{1/2}},$$

$$q_T = 89{,}575\,T - 1{,}580\,T + 0{,}00549\,T^2.$$

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (h)$$

$$A = -9650 + 1{,}55\,T \ln T - 0{,}00195\,T^2 - R\,T \ln \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]},$$

$$q_T = -9650 - 1{,}55\,T + 0{,}00195\,T^2.$$

$$CO + O = CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)^2$$

$$A = 67440 - 2{,}42\,T \ln T - 5{,}95\,T + 0{,}0017\,T^2 - R\,T \ln \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}},$$

$$q_T = 67440 + 2{,}42\,T - 0{,}0017\,T^2.$$

$$O + H_2 = H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)^2$$

$$A = 57790 - 0{,}87\,T \ln T - 0{,}00025\,T^2 - 5{,}95\,T - R\,T \ln \frac{[H_2O]}{[H_2][O_2]^{1/2}},$$

$$q_T = 57790 + 0{,}87\,T - 0{,}00025\,T^2.$$

$$O + 2HCl = H_2O + Cl_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (o)^1$$

$$A = 13790 - 0{,}87\,T \ln T - 0{,}00025\,T^2 - 8{,}63\,T + R\,T \ln \frac{[O_2]^{1/2}[HCl]^2}{[H_2O]\,Cl_2]}.$$

L. **Pissarshewski**[3] hat eine Serie von Versuchen über chemische Gleichgewichte begonnen. In der ersten Arbeit bestimmte er chem. Gleichgewicht und Rk-Wärme der Rk.

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Ag.$$

1) Nach freundlicher brieflicher Angabe **Habers** gegenüber dem Original geändert. In der Gleichung (n) steht 1,575 $T \ln T$ statt 1,580 $T \ln T$. Die **Deakonprozeß**-Gleichung lautet im Original

$$A = 13650 - 1{,}85\,T \ln T + 0{,}00165\,T^2 - 4{,}96\,T + R\,T \ln \frac{[O_2]^{1/2}[HCl]^2}{[H_2O][Cl_2]} \quad .. \quad (o)$$

Da sie aus den Gleichungen (a) und (l) abgeleitet ist, und (a) geändert ist (vgl. Fußnote 2), so war auch (o) zu ändern.

2) Nach einer späteren Rechnung von **Haber**, Z. Elch. **11**. 598.

3) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 1204 bis 1215; Chem. Centr. **1904**. I. 1314.

Das Gleichgewicht hat bei 25° die Konst. 0,00792; Änderung der freien Energie ist +2870, die Wärmetönung +8683 cal. (die Rk. von links nach rechts gerechnet). Oberhalb 35° fallen basische Salze aus. Durch Zufügung von n. Na_2SO_4 wird das Gleichgewicht verschoben: $K = 0{,}00326$, freie Energie +3397 cal.

In einer zweiten Arbeit Über die Gleichgewichtskonstante einer und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln[1] behandelt J. Pissarshewsky die Rk.

$$2KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4,$$

und zwar in Wasser, 20proz. Alkohol und 61,5proz. Glyzerin. Die Konstante K wurde aus der bekannten Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{\alpha}$$

berechnet und die π-Werte durch Messung von Ketten der Form

$$\begin{array}{l} Hg \mid Hg_2Cl_2 + 0{,}01\,n.\,KCl - n.\,KNO_3 - 0{,}01\,K_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg \\ \quad + n.\,KNO_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + n.\,KNO_3 \end{array}$$

ermittelt. Es ergab sich bei 42,5°

	Lsg-mittel	20% Alkohol	61,5% Glyzerin
$\pi =$	Wasser 0,2854	0,2893	0,2885
$K \cdot 10^{-9} =$	„ 59,7	79,4	74,9

Die Verschiebung des K durch Änderung des Lsg-mittels ist also sehr gering, und wohl nur durch die Verschiedenheit der Diss. verursacht. Damit steht in Übereinstimmung, daß der Temp-koeffizient zwischen 25° und 42° in den ersten zwei Lsg-mitteln derselbe ist, in der Glyzerin-Wasser-Lsg. ist er um das 1,4fache höher. Offenbar ist der Diss-grad in den Gemischen kleiner. Das ergibt sich auch daraus, daß Lsl-versuche von KCl und K_2SO_4 in den drei Lsg-mitteln Werte geben, aus denen man nach dem bekannten Nernstschen Verteilungssatz (zwei Stoffe in zwei Lsg-mitteln, deren Konzquotient durch das Verhältnis der Lsl. ersetzt ist) Werte für K bekommt, die nicht mit obigen und untereinander stimmen. Vf. beabsichtigt seine Versuche mit anderen Rkk. fortzusetzen.

D. G. Gerassimow[2] (Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden) bestimmte das Gleichgewicht zwischen den geschmolzenen Alkalisalzen von Sauerstoffsäuren versch. Metalloide und SO_3 bezw. CO_2, indem er die Gase über die Schmelze bis zur Gewichtskonstanz leitete. Die Gleichgewichte stellen sich ein z. B. nach den Rkk.

$$Na_2SO_4 + WO_3 \rightleftarrows Na_2WO_4 + SO_3.$$

1) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1070 bis 1081. 2) Ib. **36**. 1288 bis 1303.

Zusammen mit Versuchen von Smith[1] und Wittorf[2] ergibt sich (?) folgendes allgemeine Resultat: Die Avidität der Alkalioxyde zu SO_3 und CO_2 wächst mit dem Mol-gewicht der Alkalimetalle. Komplikationen treten natürlich auf, wenn die anderen Oxyde flüchtig sind.

Eine Arbeit von A. Korn und E. Strauß handelt über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle.[3] Die Unabhängigkeit der Lsg-tension der Metalle von der Beschaffenheit des Lsg-mittels macht wahrscheinlich, daß, abgesehen von den elektrostatischen Kräften, zwischen den einzelnen Metallteilchen abstoßende Kräfte vorhanden sind, und daß der Lsg-druck nicht etwa durch anziehende Kräfte zwischen Metall und Elektrolyt verursacht ist. Den Abstoßungskräften zwischen den Metallteilchen wird durch die elektrischen Anziehungskräfte zwischen positiven und negativen Teilchen, durch welche größere Gruppen zusammengehalten werden, entgegengewirkt. Tritt aber ein Lsg-mittel von hoher DC dazwischen, so gewinnen die Abstoßungskräfte die Oberhand. Metallteilchen gehen in Lsg., bis der osmotische Druck den dem Lsg-druck gleichen Wert erlangt hat. Ist m das Atomgewicht eines Metalls und n seine Wertigkeit, so ist die den Abstoßungskräften der einzelnen Gruppen entsprechende innere Energie E_1 der Vol-einheit lsl. Metallteilchen: $E_1 = a^2 n^2 m^2$. a^2 ist eine für alle Metalle gleiche Konst. Nun bestehen aber noch zwischen den einzelnen Teilchen jeder Gruppe Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, die sich als negative oder positive Ionisationswärme bei dem Lsg-vorgang bemerkbar machen. Die diesen Kräften entsprechende Energie pro Vol-einheit ist: $E_2 = b^2 q + c$. b und c sind Konstt., q ist die Wärmemenge, die beim Übergang in den Ionenzustand frei wird. Durch Addition der beiden Gleichungen ergibt sich, daß die Werte von $q + \alpha^2 n^2 m^2$ (α eine neue Konst.) dieselbe Reihenfolge haben müssen bei den versch. Metallen wie die Lsg-tensionen. Setzt man für q die von Ostwald[4] angegebenen Zahlen und für α den empirisch gefundenen Wert $^1/_{30}$, so erhält man folgende Reihe:

Metall . . .	Mg	Zn	Cd	Ferro	Tl
q	+1067	+326	+162	+10	+200
$q+\alpha^2 n^2 m^2$.	1070	345	218,2	213,9	195,1

Metall . . .	Co	Ni	Cupri	Mercuro	Ag
q	+146	+135	−175	−205	−262
$q+\alpha^2 n^2 m^2$.	161,5	150,3	−157,0	−160,4	−249,1

1) Z. anorg. Chem. **37**. 332. (1903). 2) Ib. **39**. 187.
3) Boltzmann-Festschrift **1904**. 277 bis 281.
4) Z. physik. Chem. **11**. 501 (1893).

Außer Blei, das sich nicht einordnet, ist also die obige Forderung, Parallelität von $q + a^2 n^2 m^2$ und Lsg-tension, erfüllt.

Franz Exner und Robert Hofmann bestätigten in einer Untersuchung über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen[1] die Vermutung, daß sich zwei Metalle elektromotorisch in durch Poloniumstrahlen ionisiertem Gas ebenso verhalten, wie wenn sie in einem Elektrolyt ständen. Die Metalle standen in einem Becherglas, in das ein Poloniumstab eingeführt wurde; ihre Potentialdifferenz gegen Graphit, mit dem Elektrometer gemessen, war (der Graphit war positiv):

Na	2,88	Sn	0,99	Polonium	0,51
Mg	1,71	Bi	0,65	Ag	0,46
Al	1,46	Fe	0,64	Au-Folie	0,35
Zn	1,29	Hg	0,58	Pt	0,27
Pb	1,05	Cu	0,51	Graphit	0,00

Als Poloniumelektrode diente der Poloniumstift selber, der übrigens gegen mehrere Metalle gemessen wurde und dem Spannungsgesetz der Additivität der Potentiale folgte. Anscheinend rühren die Ladungen der Metalle nur von der Entladung der Gasionen her. Ein Ansteigen der EMK mit der Temp. konnte konstatiert werden. Die EMK ist unabhängig von der Gasart, solange das Gas nicht die Elektroden durch chem. Einwirkung verändert.

Rudolf Gahl sucht in einem Vortrage Theorie der Elektroden-Polentiale[2] von der Elektronentheorie ausgehend die Nernstsche Formel abzuleiten. Die Auflsg. von Zn im Daniell-Elemente geht nach der Formel

$$Zn\,2 \oplus \ominus \rightleftarrows 2 \ominus + Zn^{\cdot\cdot}$$

d. h. ist eine Diss. in Zn-Ionen und Elektrons. Der Unterschied von der chem. Diss. liegt darin, daß das eine Diss-produkt nur in der einen ($\ominus$ im Zn), das andere nur in der andern Phase ($Zn^{\cdot\cdot}$ im Elektrolyt) lsl. ist. Fügt man dem Zn negative Elektronen von außen zu, so wird das Gleichgewicht gestört, und der osmotische Druck der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen wird kleiner, fügt man $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen hinzu, so muß sich die Anzahl der im Zn gelösten negativen Elektrons verringern. Nennt man $p_{\ominus}$ und p_{Zn} den Druck von Elektron und $Zn^{\cdot\cdot}$, so lautet die Gleichgewichtsformel

$$\text{für Zn: } p'^2_{\ominus} = \frac{k'}{p_{Zn^{\cdot\cdot}}} \text{ und für Cu: } p''^2_{\ominus} = \frac{k''}{p_{Cu^{\cdot\cdot}}}.$$

1) Boltzmann-Festschrift S. 600 bis 609.

2) Trans. Am. Elch. Soc. 4.; Elch. Ind. 2. 96 bis 97.

Der Ausgleich der Elektrizität durch den Verb-draht der Elektroden ist dann eine Folge des verschiedenen Drucks der Elektronen, und die dabei frei werdende Energie berechnet sich nach den Gasgesetzen zu

$$E = RT \ln \frac{p'_{\ominus}}{p''_{\ominus}} \quad \text{oder} \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{k'}{k''} \cdot \frac{p_{Cu^{\cdot\cdot}}}{p_{Zn^{\cdot\cdot}}},$$

wenn man obige Gleichgewichtsgleichungen einführt. Das ist aber die bekannte Nernstsche Formel.

Bekanntlich bietet die Ausrechnung der Nernst-Planckschen Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen mathematische Schwierigkeiten, wenn man sich nicht, wie Planck[1], auf den Fall beschränkt, wo sämtliche Ionen n-wertig sind. K. R. Johnson[2] gibt den Ansatz für den Fall, daß die Wertigkeiten aller vier Ionen versch. sind, und führt die Gleichung genauer aus für den Spezialfall, daß die beiden Kationen gleichwertig sind, ebenso wie die beiden Anionen, daß aber Kationen und Anionen versch. Wertigkeit haben. Die sehr komplizierte Rechnung läßt sich im Auszug nicht wiedergeben.

Eine andere Verallgemeinerung der Planckschen Theorie zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zwischen zwei Elektrolyten von K. Holmberg[3], in der Vf. die Potentialdifferenz ebenfalls für den Fall berechnen will, daß die Ionen versch. Wertigkeit haben, scheint nach dem dem Ref. zur Verfügung stehenden Auszug nicht gelungen zu sein (vgl. P. Grangvist[4]).

In einer Notiz über den sog. naszierenden Zustand meint D. Tommasi[5], daß die große Reduktionskraft des H in naszierendem Zustande gegenüber derjenigen des gasförmigen H_2 daher rührt, weil der H im Augenblick des Entstehens noch mit der Wärme behaftet ist, welche der den H erzeugenden Rk. entstammt. Aus der Rk. $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 + 38$ cal. entstehe ein mit 38 cal, aus der analogen Rk. mit Mg ein mit 112 cal. behafteter H, und dieser habe eine um 112 cal. größere Reduktionskraft als gasförmiger H_2. Die Überlegung ist richtig, wenn man statt der Wärmetönung die freie Energie der Rk. einsetzt. Dann kann man aber nicht mehr von der Reduktionskraft des naszierenden H sprechen, sondern man hat es mit derjenigen des Zn resp. des Mg. zu tun. Überhaupt dürfte nach Ansicht des Ref. in den meisten Fällen die geheimnisvolle Kraft des naszierenden Zustandes von H und O darauf beruhen, daß

1) Wied. Ann. **40**. 561 (1890). 2) Ann. Phys. (4) **14**. 995 bis 1003.
3) Archiv f. Mat., Astron. och Fysik **1**. 65 bis 73 (1903).
4) Beibl. **28**. 532. 5) La Presse médical 10. Sept. 04.

nicht die Gase H_2 und O_2 einen möglichen Reduktions- resp. Oxydationsvorgang hervorrufen, sondern daß diese Vorgänge von demjenigen Reduktions- bezw. Oxydationsmittel mit der den letzteren eigenen Energie verursacht werden, die H_2 und O_2 erzeugen würden, wenn die Möglichkeit zu einer weiteren Reduktion bezw. Oxydation fehlte.

In einer großen Anzahl gleichinhaltlicher Arbeiten[1] über die Umwandlung von thermochemischer in voltaische Energie und elektromotorische Kraft reklamiert D. Tommasi die Priorität für die „Entdeckung" von M. Berthelot, daß eine Fl-kette je nach der Natur der Elektroden eine versch. EMK geben kann. Er hat ein Element mit H_2CrO_4 und H_2SO_4 gemessen, welches nach Favre 117,3 cal = 2,5 Volt geben sollte. Es lieferte aber nicht so viel, sondern nur 62,5 cal = 1,35 Volt, wenn die positive Platte glattes Pt war, so daß eine Wasserzers. mit diesem Element nicht möglich ist. Nimmt man dagegen als positive Platte platiniertes Pt oder Kohle, so erhält man 85 cal = 1,85 Volt und erreicht die Wasserzers. Vf. glaubt, daß die Kohle die Rolle eines richtigen Transformators spielt, d. h. daß ihr ein größeres Talent zur Umwandlung von elektrischer Energie in chem. innewohnt, als dem Pt. Vf. stellt folgenden Satz auf: Die chem. Energie der sich auflösenden Elektrode (z. B. Zn) wird durch die unlsl. andere Elektrode (Cu oder Pt), die die negative Elektrode bildet, in elektrische Energie umgewandelt. Diese Umwandlung ist vollständig oder teilweise, je nach dem physik. Zustand der negativen Elektrode. Hätte Vf. sich in einem modernen Lehrbuch der Elch. umgesehen, so würde er gefunden haben, daß solche Erscheinungen längst durch Depolarisation erklärt sind.

Kontaktpotentiale und Endosmose. — Eine in gewisser Hinsicht endgültige Entscheidung der Frage, ob die EMK zweier Metalle gegeneinander, die in leitfähiger Luft stehen, von der Berührung der Metalle (Voltasche Metallkontakttheorie) oder von der den Metallen anhaftenden Wasserhaut (Elektrolytkontakttheorie) herrührt, lieferten E. Warburg und Greinacher in einer Veröffentlichung Über die Ursache des Voltaeffektes[2] zugunsten der letzteren Auffassung. Eine mit Radiotellur bedeckte Cu- oder Ag-Platte wurde der Metallplatte, deren Potentialdifferenz gegen jene gemessen werden sollte, in einer Entfernung von 1,5 bis 5 mm gegen-

1) Elch. Z. **10**. 221 bis 222; ib. **11**. 7 bis 9; Chem. N. **90**. 41 bis 42; El. Rev. **44**. 221; Electricien **27**. 41 bis 43; Mon. scient. **18**. 422 bis 423; Rév. de l'Electr. Berne vom 31. 12. 03.

2) Ber. preuß. Akad. Wiss. **26**. 850 bis 855.

übergestellt. Die EMK zwischen beiden wurde mit einer Kompensationsmethode (Elektrometer als Nullinstrument) gemessen. Nimmt man an, daß die oxydablen Metalle mit einer Oxydhaut bedeckt sind, die nach Ihmoris[1] stets Wasser aufnimmt, so setzt sich die EMK zusammen aus den Potentialen (M und M' bedeuten die beiden Metalle, W und W' die ihnen anhaftenden Wasserschichten, G Gas)

$$e = (M - M') + (M' - W') + (W' - G) + (G - W) + (W - M).$$

Ist $(W' - G)$ und $(G - W)$ zu vernachlässigen, so hat man ein gewöhnliches Element, in dem die beiden Elektrolyte durch Luft leitend verbunden sind. Dann muß es aber auf die EMK keinen Einfluß haben, wenn man statt der leitenden Luft einen Wassertropfen zwischen die Platten bringt. Folgende Tabelle gibt hierüber Auskunft.

	Mg	Zn	Pb	Ni	Fe	Cu	Ag	Pt
Luft:	—1,063	—0,900	—0,566	—0,304	—0,207	+0,102	+0,106	+0,142
Wasser:	—1,028	—0,920	—0,583	—0,318	—0,281	+0,071	+0,208	+0,370

Abgesehen von den schwer oxydablen Metallen ist das, wie man sieht, auch der Fall. Einführung von H_2 statt N_2 in das Element hatte keinen Effekt, abgesehen vom Pt. Ferner muß die EMK nach obiger Auffassung verschwinden, wenn man die Wasserhaut entfernt. Das geschah in geschlossenem Gefäß durch Erwärmen auf 200° unter Anwesenheit von P_2O_5. In folgenden Versuchen war das Gas N_2:

	vor dem Erwärmen	nach Erwärmen und Abkühlen	nach Wiedereinführung feuchter Zimmerluft
Mg . . .	— 1,974	+ 0,003	— 1,22
Zn . . .	— 0,967	— 0,006	— 0,7
Cd . . .	— 0,540	— 0,015	— 0,719

Die EMK wird durch das Trocknen also fast Null. Edelmetalle geben unsichere Werte. Die Versuche sprechen also entschieden für die Elektrolytkontakttheorie.

Zu demselben Resultat gelangt W. Gaede[2] (Polarisation des Voltaeffektes). Verbindet man eine Cu-Scheibe durch einen Draht mit der Erdleitung und legt auf die Scheibe eine Zn-Scheibe mit isolierendem Handgriff, so hat die letztere nach dem Abheben eine positive Ladung, der bekannte Voltaische Fundamentalversuch; ersetzt man die Cu-Scheibe durch eine Zn-Scheibe, die geerdet ist, so hat die darauf gelegte Zn-Scheibe keine Ladung. Macht man die geerdete Zn-Scheibe vorher zum positiven Pol einer Whimshurst-Influenzmaschine und stellt ihr eine mit dem negativen Pol der

1) Wied. Ann. **31**. 1008 (1887).
2) Ann. Phys. **14**. 641 bis 676.

Maschine verbundene Pt-Spitze gegenüber, so daß positive Elektrizität von der Scheibe aus zur Spitze geht, so gelingt mit beiden Zn-Scheiben der Fundamentalversuch, d. h. die mit der Influenzmaschine verbunden gewesene Zn-Scheibe ist edler geworden. Wiederholt man den Versuch, indem die Spitze den positiven, die Scheibe den negativen Pol der Influenzmaschine bildet, so findet man, daß die Zn-Scheibe unedler geworden ist. Eine Zn-Scheibe, die gegen eine Cu-Scheibe ein Potential von 0,87 Volt annahm, hatte nach der Behandlung mit der Whimshurst-Maschine 0,611 Volt resp. 0,96 Volt. Die chemische Theorie dieses Vorganges ist folgende: Durch das Eintreten positiver Elektrizität von der Luft in die Scheibe hinein werden die Zn-Ionen, die in der der Scheibe adhärierenden Wasserhaut vorhanden sind, niedergeschlagen, diese Lsg. wird also verdünnter und somit das Zn nach der Nernstschen Formel unedler. Bildet umgekehrt die Zn-Scheibe den positiven Pol der Influenzmaschine, so daß aus ihr positive Elektrizität austritt, so löst sich dabei Zn in der Wasserhaut, die $Zn^{\cdot\cdot}$-Konz. in ihr wird größer, das Metall also scheinbar edler. Einen Teil dieser Änderung muß man allerdings der chem. Wirkung der durch die Entladung entstehenden Gase (O_3, NO usw.) zuschreiben; Vf. zeigt aber durch Versuche, daß diese nicht die ganze Änderung erklären können. Die zu diesen Versuchen benutzte Methode war der Kelvinschen nachgebildet. Die zu untersuchenden Metallplatten bilden die Scheiben eines Plattenkondensators, die erste Scheibe ist geerdet und mit einem Elektrometer verbunden, die zweite wird durch Abzweigung von einem stromdurchflossenen Draht auf ein gewisses Potential geladen; dann wird die Erdleitung der ersten Scheibe aufgehoben und der Abstand der Scheiben vergrößert. Ist der Voltaeffekt durch die von außen angesetzte Spannung gerade kompensiert, so gibt das Elektrometer bei der Änderung des Abstandes der Scheiben voneinander keinen Ausschlag, ist er aber über- oder unterkompensiert, so entsteht ein Ausschlag in dem einen oder anderen Sinne. Die zum Kompensieren nötige Außenspannung ist gleich der Voltaschen Potentialdifferenz. — Die weiteren Versuche beschäftigen sich mit dem Einfluß der Vorbehandlung, der Anwesenheit von Gasen usw. Schmirgeln der Metallplatten ändert sprungweise ihre Potentialdifferenz gegenüber der „Normalkupferplatte", doch bleibt diese neue Potentialdifferenz nicht konst. Zn, das gegen Cu die Spannung — 0,21 hatte, erreichte durch Schmirgeln eine solche von — 0,8, die aber langsam auf — 0,6 fiel. Eine mittels der Whimshurst-Maschine erzeugte Polarisation verschwindet durch das Schmirgeln, auch durch Abspülen und Abtrocknen. Bei den Metallen

Pt, Cu, Fe und Ni wirkt die Spitzenentladung ebenfalls auf die Spannung, aber in anderer Weise, indem meist positive und negative Spitzenentladung das Potential im gleichen Sinne verschieben. Das ist aber nur in Luft der Fall, in Leuchtgas verhalten sich auch diese Metalle wie Zn. Wahrscheinlich spielen hier depolarisierende Wirkungen der Luft eine Rolle. Übrigens erniedrigt Leuchtgas an sich die Spannung, die aber nachher in Luft wieder den alten Wert annimmt. Entfernung der Oxydhaut hat den Erfolg, daß die kathodische Polarisierung eine weniger ausgeprägte Änderung ergibt. Ganz besonders stark wirkt die Entfernung der Oxydhaut auf die Voltaspannung bei Al; Hallwachs[1] fand Änderung von 0,8 Volt, Vf. 0,65 Volt. Bei ungeschmirgeltem Al erzeugt negative Spitzenpolarisation eine Steigung des Voltaeffektes um 1,5 Volt, positive ein Sinken um 1,6 Volt, d. h. einen Umschlag von 3,1 Volt. (Fischer fand für den Umschlag in dem Potential des Al von anodisch elektrolytischer Polarisation zu kathodischer 3 Volt.[2]) Nach Entfernung der Oxydhaut stieg bei positiver Spitzenentladung die Spannung des Al um 0,1, bei negativer um 0,36 Volt. Mit zunehmender Stromstärke nimmt die durch negative Spitzenentladung verursachte Polarisation des Pt zu, aber nicht proportional.

Intensität der Spitzenentladung	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$
V.E. vor der Spitzenentladung	0,174	0,248	0,260
V.E. nach der Spitzenentladung	0,330	0,454	0,530

In reinem O_2 ist die Polarisation durch Spitzenentladung annähernd dieselbe wie in Luft. Vorherige elektrolytische Polarisation hat einen ähnlichen Effekt auf den Voltaeffekt des Metalles, wie die gaselektrische Polarisation. Werden beide angewandt, so überlagern sich ihre Wirkungen.

	Pt	Cu	Fe	Ni	Zn
Umschlag der Spannung nach gaselektrischer Polarisation	1,03	0,54	0,60	0,29	0,43
„ „ „ „ elektrolytischer „	1,02	0,18	0,70	0,45	0,48

Bringt man eine gaselektrisch polarisierte Elektrode in einen Elektrolyten, so zeigt sie eine elektrolytische Polarisation, was nach der chem. Theorie des Voltaeffektes zu erwarten war. Folgende Zahlen sind die Differenz des elektrolytischen Potentials nach Behandlung mit positiver und negativer Spitzenentladung

Pt	Cu	Fe	Ni	Zn
0,32	0,08	0,13	0,15	0,05

1) Wied. Ann. 29. 12 (1886).

2) Z. physik. Chem. 48. 208 (1904).

Da die Polarisation im Elektrolyten sehr schnell verschwindet, sind dies nur untere Grenzwerte. Interessant ist, daß man dieselbe Elektrizitätsmenge, die man durch negative gaselektrische Polarisation in eine Pt-Elektrode hineinbringt, der Größenordnung nach durch elektrolytische Stromerzeugung wieder bekommt, und zwar um so quantitativer, je kürzere Zeit die Spitzenentladung gewirkt hat.

Zeit in Sekunden	15	30	60	120	180	300	600
Aufgenommene Elektrizitätsmenge	$10^4 \times 3{,}05$	6,0	12,6	25	39	65	127
Abgegebene "	$10^4 \times 1{,}65$	2,7	4,4	5,2	6,2	8,4	11,2
Wiedergewinnung in Prozenten	54	45	35	21	16	13	9

Vf. erörtert die Fehlerquellen, ohne die das Resultat wahrscheinlich noch besser gewesen wäre.

Allgemein läßt sich aus diesen und einigen anderen Versuchen des Vf. folgendes schließen: Die „Polarisation des Voltaeffektes", wie Vf. den geschilderten Vorgang nennt, verhält sich genau so, wie die im galvanischen Element auftretenden Erscheinungen, also wie die Polarisation desselben durch den galvanischen Strom, und zwar in bezug auf das zeitliche Abklingen der Polarisationsspannung, Depolarisation durch chem. Einwirkung des die Elektroden umgebenden Mediums, Aufspeicherung von Elektrizität an der Elektrode, Polarisationskapazität und Doppelschicht. Das Vorhandensein der Wasserhäute auf Metalloberflächen ist früher durch exakte Wägung festgestellt worden. Warburg und Ihmori[1] fanden allerdings, daß bei Pt die Wasserhaut, wenn sie überhaupt existiert, dünner ist als 1 bis $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Giesen[2] fand aber bei unechter Au- und Al-Folie Wasserhäute von 1 bis $5 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke. Ob es nun diese Wasserhäute sind, in denen die chem. Vorgänge stattfinden, oder sonstige heterogene Schichten, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Jedenfalls lassen sich sämtliche von dem Vf. gefundenen Tatsachen mit der chemischen Theorie des Voltaeffektes vereinigen.

Zwei Veröffentlichungen von D. Pacini über die Elektrisierung, welche durch Luft hervorgebracht wird, die durch Wasser hindurchperlt, welches durch verschiedene Substanzen verunreinigt ist[3], beschäftigen sich mit dem Einfluß der Konz. auf das Vorzeichen der Ladung. Sorgfältig destilliertes Wasser wurde mit gemessenen Tropfen versch. Lsgg. versetzt, in ein isoliertes Gefäß gebracht, in dem sich zwei mit demselben Quadrantenpaar eines Elektrometers verbundene Elektroden befanden; durch das Glas wurde reine trockene Luft geleitet. Zusätze von saurem Charakter kehren

1) Wied. Ann. **27**. 506 (1886). 2) Ann. Phys. **10**. 830 (1903).
3) Atti Acc. dei Linc. (5) **13**. I, 559 bis 567, 617 bis 619; Beibl. **29**. 148.

das Vorzeichen der Elektrisierung der Elektroden mit zunehmender Konz. nicht um, während die von basischem Charakter es bei einer bestimmten Konz. tun. An H_2SO_4- und Trinkwasserzusatz konstatierte Vf., daß mit zunehmender Leitf. die Elektrisierung der Luft abnimmt.

N. Piva[1] (Einfluß des Druckes im Gebläse bei der Elektrisierung von reinem Wasser und einigen Säure- und Salzlösungen durch Hindurchperlen von Luft) fand, daß durch Vermehrung des Druckes, mit dem die Luft durch Lsgg. von Chininbichlorid und Chininbisulfat getrieben wird, die positive Ladung der Lsgg. abnimmt, und die Ladung sich schließlich umkehrt. Bei Lsgg. von Askulin und CH_3COOH konnte die Umkehr des Vorzeichens nicht erreicht werden, bei HCl, NaBr und Na-Tartrat trat sie ein.

K. Wolf[2] (Über den Ursprung der Elektrisierung beim Sprudeln der Luft durch Flüssigkeiten) betrachtet den Einfluß des Weges, den die Luft durch die Fll. zurückzulegen hat und denjenigen der Art und Gschw. der Blasenbildung. Änderung der Sprudelheftigkeit kann bei NaCl-Lsgg. das Vorzeichen der Elektrisierung umkehren.

A. Cotton und H. Mouton[3] (Studium über den direkten Transport ultramikroskopischer Teilchen durch den Strom) haben die Wanderung der Kolloide unter dem Einfluß des elektrischen Stromes unter das Mikroskop gebracht. Zunächst ließ sich im Falle von Metallkolloiden, deren suspendierte Teilchen als leuchtende Punkte unter dem Mikroskop erkennbar sind, die Gschw. der Wanderung messen. Stellt man das Mikroskop so ein, daß der mittlere Teil der Fl. am deutlichsten ist, so sieht man die suspendierten Teilchen einer kolloidalen Bredigschen Ag-Lsg. zur Anode wandern. Wenn man das Mikroskop tiefer stellt, so daß die unmittelbar an der unteren Wand liegenden Teilchen sichtbar werden, so sieht man die Teilchen umgekehrt, zur Kathode wandern. Dasselbe findet sich auch, wenn man das Mikroskop höher stellt, so daß die nahe an der Oberfläche liegenden Teilchen ins Gesichtsfeld kommen. Die Dicke der Schicht in der Nähe der Wände der Fll., wo die Bewegung der Partikeln umgekehrt ist, beträgt im Falle einer Glaswand und Bredigschen Ag-Lsg. ungefähr 25 μ. Die Dicke hängt von der Natur der Wände ab. In der Nähe einer Quarzwand ist sie kleiner, einer Gipswand Null. Sie scheint sich nicht zu ändern, wenn man die ganze Fl-schicht dicker macht. Macht man sie dünner, so ver-

1) Atti Acc. dei Linc. (5) **13**. II, 19 bis 25.
2) Diss. Kiel 1903; Beibl. **29**. 692. 3) C. r. **138**. 1584 bis 1586.

schwindet der in der Mitte gelegene Teil, wo die Teilchen zur Anode wandern, immer mehr, und schließlich wandern in einer sehr dünnen Schicht sämtliche Teilchen zur Kathode; es existiert also eine Schicht, in der die Wanderung Null ist. Bei Benutzung von Wechselstrom verwandeln sich die leuchtenden Pünktchen in leuchtende Striche, d. h. die Teilchen schwingen hin und her. Diese leuchtenden Striche werden zu krummen Linien, wenn man die Fl. bewegt. Bringt man drei Elektroden in die Fl., die miteinander die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bilden, und verbindet sie mit einem Dreiphasengenerator, so beschreiben die Pünktchen kreisförmige Bahnen, aus denen man über Intensität und Phasen der drei Ströme Schlüsse ziehen kann. Für alle Fll. mit geringer Leitf. ist die Wanderungsgschw. der Teilchen nahe gleich, ca. 2—4 μ pro Sekunde unter dem Einfluß von 1 Volt/cm. Suspendiert man statt der Metalle Ferrihydroxyd in Wasser, so wandert dies in der Mitte zur Kathode, an den Wänden dagegen wieder umgekehrt. Ref. kann deshalb nicht seine a. a. O. gegebene Erklärung aufrecht erhalten, daß die Wanderung der peripherischen Fl. durch ihre Ladung gegen die Glaswand hervorgerufen wird.

A. Baudouin (Elektrolytische Osmose in Methylalkohol[1]) schließt an die Versuche von Perrin[2] über die Elektroosmose von Fll. durch poröse feste Wände an. Perrin hatte gefunden, daß die Fll. um so intensiver durch die Wände kataphoretisch getrieben werden, je höher ihre DC ist, und da diese mit der ionisierenden Kraft zusammenhängt, auch um so stärker, ein je besseres Lsg-mittel die Fl. ist. Die Reihenfolge ist also Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol usw. Es ist das zu verstehen, weil nach dem Gesetz von Coehn[3] ein Körper sich gegen den anderen um so mehr elektrisch lädt, je versch. ihre DC sind. Perrin hatte gefunden, daß auf die Stärke der Wanderung auch gelöste Stoffe einwirken, und zwar hauptsächlich die Ionen $H^{\cdot}$ und OH', welche das Wasser selbst enthält. Der Vf. findet ähnliches beim Methylalkohol. Man muß zwar hier eine etwa 3 bis 4 mal so große Spannung anwenden, aber im übrigen bleiben die Verhältnisse qualitativ dieselben. Ebenso wie beim Wasser ist die Wanderung proportional der angewandten Spannung. Da eine Spur Wasser auf die Wanderung keinen Einfluß ausübt, so wurde Alkohol von 99 Proz. benutzt. Benutzt man als poröse Wand die Stoffe $CrCl_3$, $PbSO_4$ und MnO_2, so wandert die Fl. zum

1) C. r. 138. 898 bis 900.
2) Jahrb. 10. S. 327 ff. 3) Wied. Ann. 64. 217.

positiven Pol, d. h. die Wand lädt sich positiv gegen den Alkohol. Bei Wänden aus SiO_2, S, As_2S_3 und PbJ_2 ist die Wanderung umgekehrt. Der Sinn der Osmose ist also überall derselbe, wie ihn Perrin beim Wasser fand. Die Osmose ist empfindlich gegen Spuren gelöster Körper. Fügt man einer SiO_2-Wand eine Spur $CaCl_2$ hinzu, so wandert dieselbe Menge Fl. in derselben Zeit und bei derselben Potentialdifferenz in demselben Sinne wie beim reinen Alkohol. Enthält aber eine Wand aus PbJ_2 eine Spur von $Al(NO_3)_3$, so ist die Osmose umgekehrt wie bei reinem PbJ_2. Nichtleiter, wie Benzol, Naphthalin, Menthol und Kampfer beeinflussen die Osmose nicht. In Analogie zum Wasser, bei dem $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen besonders großen Einfluß haben, ist auf einen großen Einfluß der Ionen $H^{\cdot}$ und CH_3O' zu schließen. Hinzufügung von KCH_3O spielt die Rolle, welche beim Wasser KOH spielt und lädt die vorher positiv geladene Wand um, d. h. kehrt den Sinn der Osmose um. Die Wanderungsrichtung ist von der Konz. abhängig; während reiner Alkohol zum positiven Pol wandert, wandert eine $^1/_{4000}$ n. Alkoholatlsg. zum negativen, und bei einer Konz. von 1 : 16000 hört die Osmose ganz auf. Die Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen ist schwer zu untersuchen. Der Vf. konnte nur konstatieren, daß bei einer Wand aus S, durch die die Osmose sehr merklich ist, eine Spur HNO_3 sie verschwinden läßt. Zusatz von HCl verringert die Osmose bei Diaphragmen aus S, AgCl und SiO_2.

In einer anderen Veröffentlichung gleichen Titels findet A. Baudouin[1], daß ein positives polyvalentes Ion wenig Wirkung hat auf die Osmose durch ein Diaphragma, welches gegenüber dem Alkohol positiv geladen ist. Ist das Diaphragma negativ geladen, d. h. geht der Alkohol durch das Diaphragma zum negativen Pol, so vermindert das positiv-polyvalente Ion die Osmose und kehrt sie in einigen Fällen um. Ein polyvalentes negatives Ion dagegen hat wenig oder keinen Einfluß auf die Ladung einer negativ geladenen Wand; bei einer positiv geladenen wird die Ladung vermindert und ebenfalls in einigen Fällen umgekehrt. Qualitativ liegen also hier die Verhältnisse wie beim Wasser.

Jean Perrin gibt in einer umfangreichen Veröffentlichung „Mechanismus der Kontaktelektrizität und der kolloidalen Lösungen“[2] eine eingehende Übersicht über seine bisherigen Arbeiten[3] über die elektroosmotische Wanderung der Lsgg. durch feste poröse Membrane.

---

1) C. r. **138**. 1165 u. 1166.

2) J. chim.-phys. **2**. 601 bis 651. 3) Jahrb. **10**. 327 ff.

In einer Veröffentlichung Über das Verhalten von roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte beschreibt J. C. Blake[1] folgende beiden Versuche: 1. Bringt man eine rote kolloidale Goldlsg. in ein U-Rohr und treibt Strom hindurch, so klärt sich die Lsg. in der Nähe der Kathode schnell. An der Anode wird die Farbe zuerst tiefer, dann aber wieder lichter, um schließlich ebenfalls zu verschwinden. Unten im U-Rohr sammelt sich allmählich eine dunkle Wolke, die sämtliches Gold enthält. Setzt man in den Anodenschenkel einen Asbestpfropfen, so sammelt sich das Gold in diesem an. Vf. erklärt sich die Erscheinung so: das Gold ist ursprünglich negativ geladen und wandert zur Anode. Dort setzt es sich aber nicht ab (abgesehen von einem schwachen Beschlag), sondern wird umgeladen und wandert dem anderen von der Kathode kommenden entgegen, mit dem es sich neutralisiert und ausfällt. 2. Bei der Wirkung von Elektrolyten auf Kolloide muß man nach Bodländer zwischen Koagulation und Niederschlägen unterscheiden. Beim Gold muß man jedoch fünf Fälle unterscheiden, weil gewisse Elektrolyte die rote Goldlsg. blau färben. Die Fälle sind also: Koagulation der blauen oder roten Lsg., Niederschläge der beiden, und Umwandlung der roten in die blaue Lsg. Vf. beschreibt Versuche mit versch. Elektrolyten, die aber noch keine definitiven Schlüsse zulassen.

Aus einer mit vielen Tabellen sowie Beschreibungen und Abbildungen der Appp. versehenen Veröffentlichung von W. R. Whitney und J. C. Blake[2] über die Wanderung von Kolloiden geben wir die ausführliche Zusammenfassung der Vff. wieder. Kolloidale Goldlsgg., entstanden durch die Einwirkung ätherischer $AuCl_3$-Lsgg. auf eine wäss. Acetylenlsg., behalten auch nach einer längeren Dialyse gegenüber Leitf-wasser eine konst. Leitf., die 5 bis 6 mal so groß ist, als diejenige des Wassers außerhalb des Dialysators. Diese Leitf. verschwindet vollkommen, wenn das Gold durch den elektrischen Strom gegen eine Goldschlägermembran getrieben wird, und dann wieder in reinem Wasser gelöst wird. Sehr wahrscheinlich ist sie den Elektrolyten zuzuschreiben, die vom Gold absorbiert sind. Rotes Gold setzt sich als lsl. Schlamm bei der Wanderung gegen ein Goldschlägermembran ab. Von diesem Schlamm lassen sich Lssg. beliebiger Konz. von großer Reinheit darstellen. Bringt man die kolloidalen Lsgg. in eine senkrechte Röhre, so erreicht man leicht eine Wanderung des Kolloids nach unten mit einer scharfen Grenzlinie.

1) Z. anorg. Chem. **39**. 72 bis 83; Am. J. science **14**. 433 bis 441.

2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1339 bis 1368.

Durch schwache Temp-änderung wird diese Grenze nicht leicht gestört, durch Licht nur, wenn das kolloidale Material opak ist. Die Wanderungsgeschw. der Grenze wurde unter möglichst günstigen Verhältnissen bestimmt für Au, Pt, Ag, Berliner Blau, Ferrihydrat, Kieselsäure und Gelatine. Sie ist proportional dem Potentialgefälle und wird hauptsächlich durch dieses festgelegt. Die Grenze bleibt scharf, wie bei den bekannten Überführungsmessungen mit Indikatorsalz, wenn das Potentialgefälle dicht oberhalb der Grenze größer ist als dicht darunter. Das Potentialgefälle und somit die Wanderungsgschw. in den versch. Schichten der Röhre läßt sich annähernd berechnen, wenn man die ursprüngliche Leitf. der Kolloidlsg. kennt und diejenige des Wassers oberhalb der Grenze. Natürlich hat auch die Erdanziehung einen Einfluß, so z. B. fallen die Goldlsgg. schnell durch reines Wasser hindurch, ohne sich mit ihm zu mischen. Der lsl. Schlamm, den man durch die Endosmose gegen ein Goldschlägermembran bekommt, diffundiert der Schwere entgegen, wenn er in reinem Wasser liegt und zwar mit einer Gschw., mit der Elektrolyte aus konz. Lsgg. in Wasser hineindiffundieren. Ein umgekehrter Effekt, welcher in einer plötzlichen Verlangsamung der nach unten gerichteten Bewegung der Grenze und in einer Umkehr besteht, tritt bei der Wanderung kolloidaler Lsgg. in vertikalen Röhren zuweilen auf. Dies ist zum Teil hervorgerufen durch die Potentialänderung infolge der elektrolytischen Zers. der Lsg., zum Teil einer Rückwärtsbewegung des Kolloids selbst zuzuschreiben, wenn die Fällung durch den Strom nicht vollkommen ist. Die Rückwärtsbewegung kann man am besten beobachten, wenn man die Wanderung in horizontalen Röhren hervorruft, die an beiden Seiten mit Goldschlägermembran geschlossen sind; letztere werden an der andern Seite von Leitf-wasser bespült. Die Rückwärtsbewegung ist eine komplexe Erscheinung, denn das Kolloid wird zwischen dem Elektrolyten hin und her geführt, so als wenn es von dem $H^{\cdot}$ und OH' mitgenommen würde. Eine Umkehr der Wanderung erhält man durch Zufügung gewisser Elektrolyte bei Ag, nicht aber bei Au und Pt. Gelatine wandert gleichzeitig von beiden Polen aus. In einer Mischung von kolloidaler Gelatine und kolloidalem Pt beeinflussen sich die wandernden Kolloide gegenseitig. Die Wanderungsgschw. der Grenze hat, falls sie unabhängig ist von der Schwere und der Diffusion und wenn keine Rückwärtswirkung vorliegt, beim kolloidalen Au, Pt, Ag, SiO_2, $Te(OH)_3$ und Preußischblau die Größenordnung der Wanderungsgschw. einwertiger Ionen neutraler anorganischer Salze. Das hatten übrigens schon Lamb und Smoluchowski aus der

Doppelschichttheorie abgeleitet, nach denen die Wanderung von Suspensionen in Wasser von der Größe und Gestalt der Teilchen unabhängig ist und von derselben Größenordnung wie die der Ionen. Die Ladung der kolloidalen Teilchen ist wahrscheinlich durch angelagerte Ionen verursacht, welche die Wanderung und Diffusion bedingen und welche verursachen, daß die suspendierten Teilchen so schwer zu Boden sinken.

In einer Notiz über flüssige Kristalle beschreibt Alfred Coehn[1] Versuche, ob der trübende Stoff in den sog. flüssigen Kristallen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes kataphoretisch wandert. Es war bei p-Azoxyanisol nicht der Fall. Wäre eine Wanderung eingetreten, so hätte man daraus auf Inhomogenität der Fl. schließen müssen. So liegt noch die Möglichkeit offen, daß beide Komponenten dieselbe DC haben, die Versuche sind also kein Beweis für die Homogenität. — In einer Emulsion von Phenol in Wasser fand Vf., daß das Phenol zur Anode wandert, wie die Coehnsche[2] Regel fordert, da Phenol die kleinere DC hat.

Dasselbe Ergebnis hatten Versuche von G. Bredig und G. v. Schukowsky: Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese[3], an p-Azoxyanisol, Anisaldazin und an den Kondensationsprodukten von Benzaldehyd mit Benzidin und von p-Toluylaldehyd mit Benzidin. Weder klärte sich die Fl. an einer der Elektroden, noch auch ließ sich bei Behandlung mit 70 Volt unter dem Polarisationsmikroskop eine Änderung des Gesichtsfeldes bemerken. Beim Cholesterinpropionat war das letztere ebenfalls der Fall, doch ergab sich an einer Elektrode eine schwache Aufhellung, vielleicht infolge von elektrolytischer Zerstörung. Jedenfalls zeigen die von Lehmann als flüssige Kristalle bezeichneten, trüben, doppelbrechenden Fll. die Erscheinungen der Kataphorese in keinem der einwandfreien Fälle.

Nach Versuchen von Z. Gatin-Gruzewska[4] wandert das Glykogen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wie viele org. und anorg. Stoffe, z. B. Tannin, Karamel, Stärke usw., zur Anode.

G. Malfitano (Über die elektrische Leitfähigkeit von kolloidalen Lösungen[5]) hat kolloidale Lsgg. durch Kollodiummembranen filtriert und die Leitf. des Filtrates und des Rückstandes

1) Z. Elch. **10**. 856 bis 857.
2) Wied. Ann. **64**. 217; Jahrb. **5**. 99.
3) Ber. **37**. 3419 bis 3425.
4) Arch. Physiol. **103**. 287.
5) C. r. **139**. 1221.

gemessen. Zunächst zeigt er an KCl-Lsgg., daß die Leitf. von Salzlsgg. durch diese Filtration nicht geändert wird. Durch die Versuche mit den Kolloiden gelangt er zu dem Schlusse, daß die Ladung der kolloidalen Teilchen entweder Null oder äußerst schwach ist und daß die Leitf. kolloidaler Lsgg. durch Verunreinigungen der Kolloide verursacht sei. Es ist dann aber nicht zu verstehen, warum die Kolloide je nach ihrer Natur mit oder gegen den Strom wandern.

Kapillarelektrische Erscheinungen. — Eine mathematische Arbeit von G. Bakker über die Theorie der Kapillarität[1] läßt sich im Auszuge nicht wiedergeben. Folgendes sind die allgemeinen Resultate. Im Inneren einer Fl. sind Kräfte zweierlei Natur anzunehmen, Kohäsion und thermischer Druck. Die Zustandsgleichung für eine homogene Phase ist der analytische Ausdruck für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Kräften und dem äußeren Druck. Steigung und Niedergang einer Fl. in einer Kapillare kann ohne die Mol-drucke von Laplace berechnet werden. Oberflächenspannung ist eine Folge der Differenz zwischen den Drucken senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht. Die hieraus abgeleitete Gleichung für diese Differenz gibt dieselben Werte, wie die Berechnungsweise von Laplace. Die Dicke der Kapillarschicht ist das Verhältnis zwischen der Kapillarspannung und dem Dampfdruck.

In einer Arbeit, die wir wegen der vorzüglichen Übersicht über die bisher aufgestellten Elektrokapillaritätstheorien etwas eingehender besprechen wollen, sucht F. Krüger (Zur Theorie der Elektrokapillarität und der Tropfelektroden[2]) die Lippmann-Helmholtzsche Ladungsstromtheorie mit der Warburgschen Leitungsstromtheorie auf Grund der Nernstschen Formel und einer neuen Annahme (Kondensation der Lsg. und des gelösten Salzes an der Oberfläche des Hg) zu kombinieren. Lippmann[3] und Helmholtz[4] betrachteten die polarisierbare Elektrode als einen Kondensator, der durch die polarisierende Elektrizitätsmenge bis zu der ihr entsprechenden Flächendichte ε aufgeladen wird. Nach ihnen ist

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -\varepsilon,$$

wo γ die Oberflächenspannung und E die Potentialdifferenz an der Elektrode ist. Für $\varepsilon = 0$ und $E = 0$ hat also die Oberflächenspannung

1) Z. physik. Chem. **48**. 1 bis 39.
2) Gött. Nachr. **1904**. 33 bis 48.
3) Ann. chim. phys. (5) **5**. 515 (1875).
4) Wied. Ann. **16**. 31 (1882); Berl. Akad. **3**. (1881).

ein Maximum. Ist die Kapazität der elektrischen Doppelschicht unabhängig von der Potentialdifferenz, so erhält man eine parabolische Formel zwischen γ und E, die bekannte Lippmannsche Kapillarkurve: Je mehr man die Oberfläche vergrößert, desto kleiner wird die Flächendichte und wird schließlich Null, was bei einer tropfenden Hg-Elektrode der Fall ist, so daß diese keine Potentialdifferenz gegen die Lsg. hat (der Ostwaldsche Nullpunkt). Planck[1] gelangt zu einer analogen Gleichung, Warburg[2] macht darauf aufmerksam, daß Konz-änderungen durch den Strom eintreten müssen (Leitungsstromtheorie), nimmt an, daß an der Hg-Oberfläche eine Verdichtung des Metallsalzes eintritt, und daß diese Oberflächendichte Γ die Oberflächenspannung bedingt; Γ ist $= \alpha \cdot e$, worin e die Ladung der Flächeneinheit und α das elch. Äqu. des Hg-Salzes ist. Von der mit der Konz-änderung verbundenen Energieänderung sieht Warburg ab, und nimmt mit Lippmann und Helmholtz an, daß das totale Differential der Änderung der Oberflächenenergie gegeben ist durch die Formel

$$dU = \gamma ds + EdQ$$

(s = Oberfläche, Q = Elektrizitätsmenge). Er erhält die Gleichung

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -\frac{\Gamma}{\alpha},$$

d. h. für $\Gamma = 0$ wird die Oberflächenspannung ein Maximum. Diese Gleichung sagt aber im Gegensatz zu der Lippmann-Helmholtzschen nichts aus über den absoluten Nullpunkt des Potentials Metall/Lsg. (Zur Erklärung der Abnahme der Oberflächenspannung jenseits des Maximums muß die Theorie von Warburg weitere Annahmen machen). Wenn man annimmt, daß sich Γ nur langsam mit der Konz. der Lsg. ins Gleichgewicht setzt, so erhält man für die Tropfelektrode $\Gamma = 0$. Nach der Nernstschen Theorie ist das Potential Metall/Lsg. nur eine Funktion der Konz. der Metallionen. Je nachdem die Lsg-tension $P >$ oder $<$ ist als der osmotische Druck p der Metallionen, gehen Metallionen in die Lsg. oder werden niedergeschlagen, bis die so entstehende Doppelschicht, gebildet aus diesen Ionen und dem zurückbleibenden negativ geladenen Metall resp. den zurückbleibenden Anionen eine weitere Rk. verhindert. Die elektrostatische Wirkung zwischen diesen beiden Oberflächenschichten ist nach dieser Theorie ebenso wie nach der Helmholtzschen als Grund für die Verringerung der Oberflächenspannung dies-

1) Wied. Ann. **44**. 385 (1891).

2) Ib. **38**. 321 (1889); ib. **41**. 1 (1890).

seits und jenseits des Maximums anzunehmen. Das Gleichgewicht zwischen Metall und Lsg. stellt sich momentan her, und die Dehnung der Oberfläche beim Tropfen kann deshalb nicht die Abnahme des Potentials an der Tropfelektrode erklären. Die Tropfen entziehen der Lsg. so lange Ionen, bis deren Konz. in der Nähe der Elektrode die dem absoluten Nullpunkt entsprechende ist. Die Lsg. wird also in der Nähe der Tropfenbildung verdünnter, wie Palmaer nachwies. Hiernach müßte, wenn das zum Maximum polarisierte Hg das Potential Null hat, das Potential der Elektrode Metall/Lsg. gegeben sein durch die Spannung, die man ansetzen muß, um das Hg in dieser Lsg. auf das Maximum der Oberflächenspannung zu bringen. Nennt man diese Spannung für die Elektrode Hg | KCl $= \varepsilon$, und für Hg | KJ $= \varepsilon_2$, so müßte $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = E$, d. h. gleich der EMK der Kette Hg | KCl — KJ | Hg sein. Wäre das Potential an der Tropfelektrode = Null, so müßten zwei Tropfelektroden in den beiden Lsgg. gegeneinander keine Potentialdifferenz haben ($\varepsilon_3 = 0$). Das ist nun nicht der Fall, wie folgende Tabelle zeigt.

Element	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	ε_3	E	$E - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$
Hg | KCl — KCNS | Hg	— 0,028	0,156	0,148	0,146
Hg | KCl — KJ | Hg	0,122	0,284	0,390	0,226
Hg | KCl — Na_2S | Hg	0,561	0,365	0,983	0,416

Folglich ist es ausgeschlossen, daß das Potential beim Maximum der Oberflächenspannung stets Null ist. Diese Abweichung von der Theorie sucht Vf. zu erklären. G. Meyer, der die ursprüngliche Warburgsche Theorie beibehält, sucht den absteigenden Ast durch Amalgambildung zu erklären. Dann ist aber nicht zu erklären, weshalb die absteigenden Äste der Kurven in versch. Lsgg. aufeinanderfallen, wenn man die Kurven durch Parallelverschiebung zur Deckung bringt, wie die von Gouy gezeichnete Fig. 54 zeigt. Vielmehr ist daraus zu schließen, daß im negativen Teil der Kurve die zur Erzeugung gleicher Oberflächenspannungen nötigen Potentialdifferenzen addiert genau die Potentialdifferenzen der aus den betr. Lsgg. zusammengesetzten Ketten geben, so daß hier lediglich die elektrostatische Anziehung die Ursache der

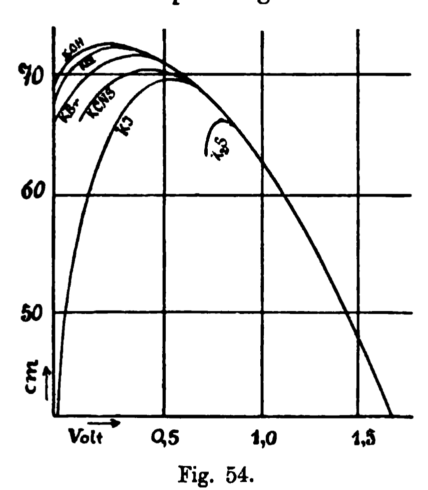


Fig. 54.

verringerten Oberflächenspannung ist. Vf. modifiziert die Helmholtzsche Theorie so, daß sie den in den positiven Kurvengängen auftretenden Unregelmäßigkeiten gerecht wird. Zunächst unterschied Helmholtz zwischen polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden. Der Unterschied ist aber nur graduell, und die Polarisierbarkeit hängt nur ab von der Langsamkeit, mit der die niedergeschlagenen Ionen durch Diffusion wieder ersetzt werden, und die ist abhängig von der Ionenkonz. Jede Polarisation bringt Konz-änderungen mit sich, und statt der Gleichung auf S. 337 ist zu setzen:

$$dU = \gamma ds + EdQ + pdv$$

(p = osm. Druck, v = Vol.). Das Glied pdv ist aber trotz der Annahme eines Leitungsstromes für das Endresultat belanglos, da die in Summe bei einem Kreisprozeß geleistete osmotische Arbeit Null ist. Man gelangt, wie Vf. an einem Kreisprozeß zeigt, auch mit dieser Gleichung zu dem Ausdruck

$$\frac{\partial \gamma}{dE} = -\varepsilon.$$

Nun kondensiert aber die Oberfläche — das ist die wesentliche Neuerung in des Vf. Theorie — Wasser, und das Salz wird sich zwischen dem dichten Wasser an der Oberfläche und dem der Lsg. verteilen, und zwar wird der Verteilungskoeffizient für versch. Salze nahe gleich sein. Ist $\varkappa$ der Koeffizient, c die Konz., die ohne Kondensation in der Grenzschicht vorhanden sein würde, x die Dicke dieser Grenzschicht und $F = 96540$ Coulombs, so ist das Resultat des Kreisprozesses nicht $\partial \gamma = -\varepsilon \partial E$, sondern

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -\varepsilon - F(\varkappa - 1)\, c dx,$$

d. h. γ hat ein Maximum, wenn die Elektrizitätsmenge, die nötig ist, um die durch die Herst. des Verteilungsgleichgewichts in der anhaftenden Schicht bedingte Konz-verminderung zu kompensieren, mit umgekehrtem Vorzeichen gleich ist derjenigen Elektrizitätsmenge, die zur Beseitigung der durch Ausbildung der Doppelschicht bedingten Konz-änderung erforderlich ist. Das Glied $F(\varkappa - 1)\, cdx$ entspricht dem Ausdruck Γ/α bei Warburg. Hieraus erklärt sich, daß mit zunehmender Komplexität des gelösten Hg-Salzes die Abweichungen von den Konsequenzen der einfachen Helmholtzschen Theorie zunehmen. Bei den komplexen Salzen ist die Gesamtkonz., die für die Verteilung in Betracht kommt, sehr viel größer als die Ionenkonz., und der zweite Ausdruck obiger Gleichung wird erheblich. Es ergibt sich, daß mit zunehmender Komplexität das Maximum

kleiner wird, und gleichzeitig mehr nach dem negativen Zweig zu verschoben wird, genau wie die Fig. 54 zeigt. Ferner folgt die Tatsache, daß auch die Tropfelektroden Abweichungen zeigen müssen, indem ihr Potential dem Potential beim Maximum nahe kommen muß, denn die Tropfen werden das kondensierte Salz mit sich nehmen. — Aus allem geht hervor, daß mit abnehmender Komplexität die Anomalien verschwinden. Bei verd. H_2SO_4 oder HCl ist die Kapazität der Elektrode lediglich eine Doppelschichtkapazität. Hier ist die mit der Konz. und der Komplexität wachsende Störung, die sich der reinen elektrostatischen Wirkung überlagert, verschwindend, d. h. $F(\varkappa - 1)cdx$ verschwindet gegen ε. Darauf weist auch die Tatsache, daß bei solchen Lsgg. $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist (S. 338), ebenso, daß hier die Natur der Lsg. aufhört, auf die Lage des Maximums einen Einfluß zu üben. Vf. gelangt somit zu dem von Ostwald verfochtenen Standpunkt, daß in verd. Lsgg. nicht komplexer Säuren und Salze beim Maximum das Potential Null ist, daß also in der Nähe von + 0,56 (Kalomelelektrode = 0) das absolute Potential Null liegt.

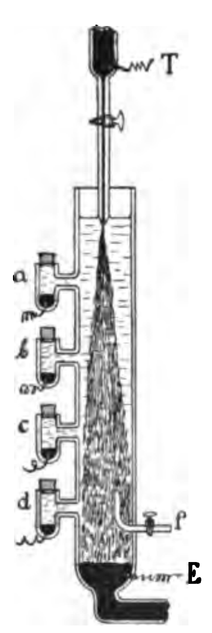


Fig. 55.

Zu einem ganz anderen Resultat in bezug auf die Lage des Nullpunktes ist, wie wir im vorigen Jahrbuch berichteten[1], auf versch. Wegen Billitzer gelangt. Eine Anzahl neuer Arbeiten Billitzers beschäftigen sich mit weiteren Beweisen für seinen Nullpunkt (bei ca. — 0,4 für $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$) und mit der dadurch nötig werdenden Umgestaltung der Elektrokapillaritätstheorie.

In seiner ersten Arbeit: Zu den kapillarelektrischen Bewegungen und über einen Strom im offenen Element[2] fand Jean Billitzer, daß in einem von Hg durchströmten Rohr (Fig. 55) die fallenden Tropfen einen konst. Potentialabfall erzeugen, d. h.. es fließt von der tropfenden zu der betropften Elektrode ununterbrochen ein Strom, ohne daß beide Hg-Massen leitend verbunden sind. Die +-Elektrizität bewegt sich im Sinne der fallenden Tropfen, nur in KCN-Lsg. ist es umgekehrt. Vf. bestimmte die Potentialdifferenzen zwischen den Ansatzelektroden a b c und d und fand z. B. (a/b + 0,001

1) Jahrb. **10**. 312.
2) Ann. Phys. (4) **13**. 827 bis 835.

Volt bedeutet, daß *a* der positive Pol ist, d. h. Hg dort nieder geschlagen wird):

	KCl + ges. HgCl	verd. $HgNO_3$	konz. KCN
a/b . . .	— 0,004	— 0,002	+ 0,001
a/c . . .	— 0,009	— 0,005	+ 0,002
a/d . . .	— 0,012	— 0,008	+ 0,004

Einleiten von H_2 durch *f* ändert nichts. Sowie das Tropfen unterbrochen wird, verschwindet die Potentialdifferenz. Der Potentialabfall zwischen den Ansatzelektroden ist proportional dem Wid. zwischen ihnen. Verbindet man *T* und *E* durch einen Draht, so kehrt sich der Potentialabfall momentan um; bringt man einen regulierbaren Wid. zwischen beide, so kann man durch Variieren desselben allmähliche Zunahme des umgekehrten Potentials erreichen, z. B. für die Elektroden *a/d* in verd. $HgNO_3$

T mit *E* durch	3000 Ω	1500 Ω	1000 Ω	einen Draht verbunden,
a/d	— 0,002	+ 0,003	+ 0,009	+ 0,020 Volt.

Durch geeignete Wid-wahl kann man also den Spannungsabfall im Rohr zum Verschwinden bringen. Wie mit dem Druck auf eine Fl. die Dampfspannung der Fl. wächst, so nimmt auch, wie Vf. an anderem Ort genauer ausführt (s. w. u.), mit der Oberflächenspannung die Lsg-tension des Hg zu. Der Strahl ist also unedler als die Zusammenflußelektrode; auf ihm schlagen sich also weniger Hg-Ionen nieder, als auf der ruhenden Elektrode, d. h. er wird weniger positiv. Immerhin bringt er aber fortwährend positive Elektrizität von oben mit herunter, und die muß durch den Elektrolyten, oder, falls *E* mit *T* verbunden ist, in dem Draht wieder nach oben zurückkehren. Im ersteren Falle ist also ein Spannungsabfall längs der Röhre im Elektrolyten von unten nach oben, d. h. *d* ist positiver als *c*, *c* positiver als *b* usw. Im zweiten Fall fließt der positive Strom im Rohr von oben nach unten, im Draht umgekehrt, also *a* ist positiver als *b* usw. Wählt man als Elektrolyt KCN, so lädt sich der Strahl negativ, indem er Ionen in Lsg. sendet, und die ganze Sache verläuft umgekehrt. (Die Erklärung, die Vf. für seine Beobachtungen gibt, ist etwas anders, kommt aber auf dasselbe hinaus.) Denselben Effekt (Umkehrung), wie durch die Verb. von *E* mit *T* durch einen Draht, erreicht man, wenn man einen geschlossenen Strahl Hg von *T* auf *E* fallen läßt. Bei der Messung von Einzelpotentialen mittels Hg muß man jede Oberflächenänderung, vor allem das Übertreten von Hg von einem Medium in ein anderes vermeiden; denn auch dieser Übertritt erzeugt, wie Vf. an Gasen und Olivenöl zeigt, einen

elektromotorischen Effekt; das läßt sich fast nur mit wenig amalgamierten Edelmetallen oder mit kolloidalem Hg vermeiden.

Dies und weitere Beobachtungen bringt Jean Billitzer in einer Serie von Arbeiten (Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen) ausführlicher. Wie wir im Vorjahre[1] sahen, fand er durch endosmotische Versuche als absoluten Nullpunkt des Potentials den Wert — 0,4 für $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$ oder — 0,1 Volt gegen die 0,1 n. Kalomelelektrode. Nach der Helmholtzschen Kapillartheorie (s. Krüger, S. 336) scheint er jedoch etwa 0,7 Volt positiver zu liegen und die sorgsamen Versuche von Palmaer mit Tropfelektroden scheinen die letztere Lage des Nullpunktes zu bestätigen. Vf. wiederholt in seiner ersten Mitteilung (Versuche mit Tropfelektroden[2]) die Messungen von Palmaer und vervollkommnet sie mit dem folgenden App. Aus dem Tropftrichter fließen die Quecksilbertropfen durch ein Gefäß, welches eine sogen. Parasitelektrode enthält, d. h. eine Elektrode, die weder mit dem tropfenden, noch mit dem betropften Hg in Verb. steht; dann gelangen sie auf ihrem Wege durch eine Röhre in ein größeres Gefäß, welches auf seinem Boden die betropfte Elektrode enthält. In beide Gefäße münden Heber, die zu einer Hg-Elektrode mit Lsgg. von konst. Hg-Ionenkonz. führen. Zwischen der Parasitelektrode und dem in das obere Gefäß mündenden Heber befindet sich kein tropfendes Hg, wohl aber zwischen der Parasitelektrode und dem in das untere Gefäß mündenden Heber; wenn sich das Potential zwischen der Parasitelektrode und den konst. Hg-Elektroden beim Tropfen nicht ändert, so ist das ein Zeichen, daß zwischen dem Hg und der Lsg. das absolute Potential Null herrscht. Zwischen beiden konst. Elektroden herrscht aber ein wesentlicher Unterschied. (Vgl. darüber vor. Ref.)

Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ist Gegenstand der folgenden Versuche. Zunächst ist die Potentialdifferenz abhängig von der Art, wie das Hg zerstäubt, denn durch das Zerstäuben tritt eine starke Kapazitätsvergrößerung ein. Selbst das Zeichen der Potentialdifferenz bei der betropften Elektrode ist eine Funktion dieser Kapazität, und daher kommt es, daß man, je nachdem man mit größeren oder kleineren Kapazitätsänderungen arbeitet, den Zeichenwechsel in verd. oder konz. KCN findet, also je nach den Versuchsbedingungen bei ganz versch. Potentialdifferenzen Hg|Lsg. Aber nicht allein die Kapazitätsänderung hat hier einen Einfluß, sondern es findet noch

1) Jahrb. **10**. 312ff.

2) Z. physik. Chem. **48**. 513 bis 541; Ber. Wien. Akad. **112**. (2a) 1553 bis 1585.

eine weitere Stromerzeugung durch das tropfende Hg statt, wie bei jedem Metalle, welches durch eine Lsg. von oben nach unten herunterfällt. Den im vorigen Ref. beschriebenen Spannungsabfall (s. Tabelle S. 341) kann man vermeiden, wenn man die Tropfelektrode mit der ruhenden Elektrode durch einen passenden Widerstand leitend verbindet (vgl. voriges Ref.), was Vf. bei seinen endgültigen Versuchen tut. Die Bestimmung ergibt, daß die Lsg. im oberen Gefäß verdünnter wird, wenn das Potential der Tropfelektrode gegen die $^1/_{10}$ Kalomelelektrode ein Potential von 0,09 und darunter hat, daß sie aber konzentrierter wird, wenn die Potentialdifferenz über 0,15 ist. Zwischen diesen beiden Zahlen ist also der „absolute" Nullpunkt nach diesen Versuchen eingeengt. Daraus folgt, daß dieser bei etwa — 0,37 Volt (für $H_2 \rightarrow H' = 0$) liegt. Die Übereinstimmung mit dem auf elektroendosmotischem Wege gefundenen Umkehrpunkt von — 0,4 Volt ist also so gut, wie man sich nur wünschen kann.

In einem Nachtrag hierzu[1] (Versuche mit Tropfelektroden) führt Jean Billitzer die Gründe an, weshalb es unwahrscheinlich ist, daß der Luftsauerstoff auf das Hg lösend wirkt und dadurch seine Ergebnisse getrübt hat. Das zusammenfließende Hg müßte denn mit einer Kruste und Schicht konzentrierterer Lsg. umgeben sein, was die Potentialmessungen dieser Elektrode gegenüber der Parasitelektrode verraten müßten. Die gefundene Potentialdifferenz ist aber umgekehrten Vorzeichens, als sie hiernach hätte werden müssen.

In seiner zweiten Mitteilung beschäftigt sich Jean Billitzer[2] mit der doppelten Umkehr des Lippmannschen Phänomens. Wie durch Polarisation eine Bewegung des Hg infolge sich ändernder Oberflächenspannung hervorgerufen wird, muß durch Änderung der Oberfläche ein Strom entstehen.[3] Nach der Helmholtzschen Doppelschichttheorie muß dieser ausbleiben, wenn das Potential Hg|Lsg. Null ist, d. h. wenn das bewegte Hg bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert ist. Pellat[4] fand dies bestätigt. Vf. wiederholte die Versuche Pellats, änderte aber das Potential Hg|Lsg. durch Änderung der Hg-Ionenkonz. im Elektrolyten, nicht durch Polarisation. Fig. 56 zeigt die Anordnung. Wird das Hg in der konischen Röhre R mittels des Quetschhahnes K (der Schlauch ist durch a verschlossen) nach unten verschoben, so daß sich die Oberfläche verkleinert, so wird die Ladung der Doppelschicht zu dicht. Ist das

1) Z. physik. Chem. **49**. 709 bis 711.
2) Ib. **48**. 542 bis 548; Wien. Akad. Ber. **112**. (2a) 1586 bis 1594.
3) Lippmann, Ann. Chim. Phys. (5) **5**. 494 (1875).
4) C. r. **104**. 1099.

Hg positiv gegen die Lsg. (z. B. in $HgNO_3$-Lsg.), so muß es durch die Verschiebung positive Ladung abgeben, d. h. negativer werden, ist es negativ geladen (z. B. in KCN), so muß es positiver werden; im ersteren Falle muß der Strom im Galvanometer von 1 nach 2, im zweiten Falle von 2 nach 1 fließen. Bei Oberflächenverkleinerung ist alles umgekehrt. Vf. fand in KCN-Lsgg. versch. Konz.:

Hg-Potential gegen die Lsg.[1]	Hg bei Oberflächenvergrößerung	Hg bei Oberflächenverkleinerung
— 0,92	+	—
— 0,80	+	—
— 0,65	—	+
— 0,34	—	+

Ein Zeichenwechsel tritt also in der Nähe des Maximums der Oberflächenspannung (ca. + 0,35 Volt) ein, aber in verkehrtem Sinne. Bei weiterer Verfolgung der Erscheinung fand Vf. einen zweiten Zeichenwechsel

Lsg.	Hg in dieser Lsg. gegen die Kalomelelektrode	Hg bei Oberflächenvergrößerung	Hg bei Oberflächenverkleinerung
KCl + 1 n. HCl	— 0,06	—	+
0,1 n. KCl + HgCl	± 0,0	—	+
$KNO_3 + HgNO_3$	+ 0,18	+	—
„	+ 0,25	+	—
„	+ 0,34	+	—

Hier erfolgt die Umkehr im richtigen Sinne, und zwar, wenn das Potential des Hg in der Lsg. zwischen — 0,34 und — 0,52 für $H \rightarrow H^{\cdot} = 0$ liegt. Weiter bestimmte Vf. das Potential einer Elektrode, an der die Fl. vorbeifließt, gegen Hg in derselben Lsg. bei ruhendem Elektrolyten. Ist $P > p$, d. h. sendet das Hg, wie in KCN, Ionen in Lsg., so führt die fließende Lsg. diese fort und das Hg wird positiver, in $HgNO_3$-Lsg dagegen wird es negativer, weil $P < p$. Keine EMK kann durch das Fließen entstehen, wenn $P = p$, wenn also das Potential Null ist. Auch hier ergab sich die Umkehr des Vorzeichens zwischen 0 und + 0,18 Volt gegen die Kalomelelektrode. Hier ist aber keine Andeutung des Umkehrpunktes bei + 0,35 Volt ($H \rightarrow H^{\cdot} = 0$). Die Ursache

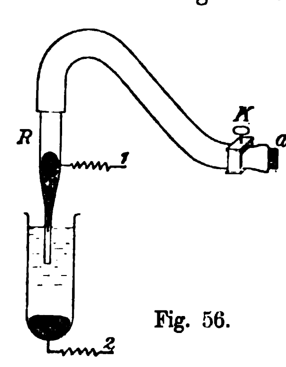


Fig. 56.

1) Gemessen gegen die 0,1-Kalomelelektrode; Vf. wählt bei seinen Angaben eine umgekehrte Bezeichnung für + und — wie sonst üblich ist; vgl. darüber S. 240 u. 241.

des Umkehrpunktes bei + 0,35 Volt bei bewegtem Hg muß also in der Oberflächenänderung liegen. Vf. gibt eine Erklärung, die den Umkehrpunkt bei 0,35 qualitativ beschreibt. Eine zusammenfassende Übersicht mit einer neuen Theorie der Tropfelektrode wird für später angekündigt.

In der dritten Mitteilung[1] (Kontaktelektrische Studien) will Vf. Beiträge zu der alten Streitfrage über die Herkunft der Berührungselektrizität beibringen. Sendet ein Körper in eine Lsg. positive Ionen, so daß er negativ geladen wird, oder ladet er sich aus einem anderen Grunde negativ gegen die Lsg., so muß er, wenn er in dieser Lsg. zu Boden sinkt, negative Elektrizität mitnehmen, d. h. der positive Strom muß entgegen der Fallrichtung fließen. Mit einer hierauf begründeten Methode untersuchte der Vf. den Ladungssinn einer Reihe von Stoffen gegen versch. Lsgg. Die Versuche gaben aber in den weitaus meisten Fällen sehr unsichere Resultate. Vf. glaubt nicht an die Regel von Coehn[2], daß die DC den Sinn der Ladung bedingt, denn die Regel sei nicht ohne Ausnahme; z. B. lüden sich Nitromethan (DC = 38) und Nitroäthan (DC = 30) negativ gegen Glas. Vf. glaubt, daß die gemäß dem elektrolytischen Lsgdruck und osmotischen Druck der Ionen entstehende Aussendung oder Aufsaugung von Ionen hauptsächlich die Ladung bedingt. So ladet sich S gegen KCNS positiv, weil es in die an S'' arme Lsg. S-Ionen sendet, in Na_2S negativ, weil es aus der Lsg. S-Ionen aufnimmt. Ferner mißt Vf. Metalloxyde; dieselben müssen sich als O-Elektroden von versch. Sauerstoffdruck (entsprechend ihrer Bildungsenergie) verhalten und O''-Ionen aufnehmen resp. abgeben, je nach der Alkalität (d. h. der O''-Konz.) der umgebenden Lsg. Als Lsgg. dienten: H_2SO_4, NH_3 und 0,0001 bis 5 n. NaOH. Es ladet sich: Ag_2O, Ag_2O_2, PbO_2, Ni_2O_3, Mn_2O_3 positiv gegen alle Lsgg., Cu_2O, PbO, Pb_3O_4, CdO, NiO, CoO, Al_2O_3, MnO, Fe_3O_4 negativ; HgO und MnO_2 positiv gegen Säuren und schwache NaOH-Lsg., negativ gegen konz. NaOH, Co_2O_3 positiv gegen H_2SO_4, negativ gegen NaOH-Lsg. Der Sinn der Ladung ist also meistens richtig, z. B. insofern sich Superoxyde und Oxyde edlerer Metalle positiv gegen die Lsg. laden, da sie einen großen Sauerstoffdruck haben, Oxyde unedler Metalle dagegen negativ, und insofern sich HgO und MnO_2 nur positiv gegen Lsgg. von kleiner O''-Konz. laden. Sich auflösende Salze laden sich positiv gegen die Lsg., wenn das positive Ion von beiden

1) Wien. Akad. Ber. **113**. (2a) 861 bis 879.
2) Wied. Ann. **64**. 218 (1898); Jahrb. **5**. 99.

die kleinste Wanderungsgschw. hat, negativ, wenn es die größte Bew. hat. In folgender Tabelle ist das langsamere Ion unterstrichen:

$\underline{Cu}Cl$ (+) $\underline{Cu}SO_4$ (+) $\underline{K}OH$ (+) $C_4\underline{O_4}H_6$ (—)
$\underline{Cu}Cl_2$ (+) $K\underline{Br}O_3$ (—) $\underline{Na}(OH)$ (+)

Die Versuche sind zwar ziemlich unsicher, weil die Effekte sehr klein und nicht sicher reproduzierbar sind, bestätigen aber im allgemeinen die Auffassung von Knoblauch[1], daß die Ladung in allen diesen und ähnlichen Fällen daher rührt, daß das beweglichere Ion sich schneller entfernt und das Salz daher den Ladungssinn des anderen Ions annimmt; ebenso ladet sich ein indifferenter Stoff in einer Lsg., in dessen „Atmosphäre" (verdichtete Schicht auf der Oberfläche) das Salz eindringt, im Sinne des beweglicheren Ions der Lsg. Gegen die Auffassung spricht, daß bei LiCl, NaOH, KOH und Bernsteinsäure der Effekt besonders groß sein sollte, nach Vf. Versuchen bei LiCl unmerkbar, bei den anderen sehr schwach ist. Dem Ref. scheinen alle diese Erscheinungen so komplex zu sein, daß man sichere Schlüsse nicht aus den Versuchen ziehen darf; sicherlich wirken hier Lsg-tension, Verteilungskoeffizient der Ionen zwischen Lsg. und festem Stoff (Coehn), Wanderungsgschw. der in die Atmosphäre dringenden Ionen (Knoblauch) und vielleicht noch andere Einflüsse zusammen, ohne daß man über das Vorwiegen des einen oder anderen Sicheres aussagen könnte.

Um die Oberflächenspannung des Hg gegen Fll. ohne polarisierende Kraft zu messen, projizierte M. Lenkewitz in einer Arbeit Untersuchungen über Kapillarität[2] Tropfen von mindestens 70 mm Durchmesser mit zehnfacher Vergrößerung auf eine matte Glasscheibe und bestimmte Tropfhöhe und Durchmesser. Daraus wurden spez. Kohäsion und Oberflächenspannung berechnet. Gemessen wurde die Oberflächenspannung von Hg gegen H_2O, CH_3CH_2OH, Lsgg. von KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, H_2SO_4, HCl, $K_2C_2O_4$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, NaOH, $NaCH_3COO$, Na_2HPO_4. Ferner fand Vf., daß die nach der Steighöhe bestimmte Oberflächenspannung nicht von der Weite der Kapillaren abhängt.

P. G. Gundry[3] (Über erzwungene Schwingungen eines polarisierten Quecksilbertropfens) drückte aus dem oberen Ende einer senkrecht stehenden Kapillare einen Hg-Tropfen heraus, so daß dieser auf dem Ende stehen blieb. Er war durch das Hg in der Kapillare mit dem einen Pol einer Wechselstromquelle (Seitenunter-

---

1) Z. physik. Chem. **39**. 225; Jahrb. **8**. 219.
2) Diss. Münster 1904; Beibl. **29**. 395. 3) Ann. Phys. **14**. 590 bis 601.

brecher und Schlittenapparat) verbunden und stand in einer H_2SO_4-Lsg.; der andere Pol war mit einer Hg-Elektrode verbunden. Durch die fortwährend wechselnde Polarisation und Oberflächenspannung gerät der Tropfen in Schwingungen, aber nur dann, wenn die Periode seiner Eigenschwingungen mit derjenigen des Wechselstroms stimmt. Vergrößert man den Hg-Tropfen bei konst. Wechselstrom allmählich, so erhält man bei gewisser Tropfengröße ein Maximum in den Schwingungen. Bei kleinen Tropfen zwischen 0,01 und 0,02 g Hg erhält man Konstanz von Masse $\times$ Schwingungszahl $=$ 214 und daraus für die Oberflächenspannung den Wert 264 Dynen/cm, während Paschen in derselben H_2SO_4 312 Dynen/cm fand. Da die Masse des mit einer gegebenen Schwingungszahl in Resonanz stehenden Tropfens proportional der Oberflächenspannung ist, so sollte bei dauernder kathodischer Polarisation die mit gegebener Schwingungszahl in Resonanz stehende Masse eine andere werden, und zwar sollte die Kurve, in der die Ordinaten die Volumina (oder Massen) der in Resonanz stehenden Tropfen, und die Abszissen die resp. polarisierende EMK ist, der Lippmannschen kapillarelektrischen Kurve gleich werden. Dies war auch der Fall. Zur genauen Messung ist die Methode aus versch. Gründen nicht geeignet.

J. Bernstein berechnet den Durchmesser der Moleküle aus kapillarelektrischen Versuchen[1], indem er die Wärmetönung des an der Trennungsfläche Hg-Lsg. im Kapillarelektrometer stattfindenden Rk. gleichsetzt der Arbeit gegen die Erdschwere, die zur Verschiebung des Meniskus nötig ist. Bei einem Versuch von Lippmann berechnet sich diese Arbeit aus der Höhenverschiebung des Meniskus, dem spez. Gewicht des Hg und dem Durchmesser der Kapillare zu 34,108 Erg. Macht man die (übrigens völlig unbewiesene) Annahme, daß auf dem Meniskus eine Schicht HgO sich befindet, die bei der kathodischen Polarisatiou zu Hg reduziert wird, und daß die Reduktion vollständig ist, wenn das Oberflächenmaximum erreicht ist, so kann man, wenn man die Arbeit von 34,108 Erg gleich der Wärmeentw. bei dieser Rk. setzt, unter Benutzung der Rk-wärme $HgO + H_2 \rightarrow Hg + H_2O$, des spez. Gewichts des HgO ($= 0{,}93$) und der Oberfläche des Meniskus die Dicke der Schicht berechnen. Vf. findet $2\varrho = 6{,}18 \cdot 10^{-7}$ mm (Dicke der Schicht, dem Durchmesser der mol. Wirkungssphäre entsprechend), während Drude für Seifenlamellen $17 \cdot 10^{-6}$ fand und Overbeck für die dünnsten elektrolytischen Metallschichten auf Pt beim Maximum der Polarisation je

1) Ann. Phys. 14. 172 bis 176.

nach dem Metall 0,7 bis $2{,}7 \times 10^{-7}$. Außer der oben erwähnten Annahme über den chem. Vorgang ist auch die Gleichheit von Arbeit und Wärmetönung zweifelhaft.

Elektrodenpotentiale.

Normalelektroden. — N. T. M. Wilsmore[1] beschreibt zwei handliche Formen von Normalelektroden (Fig. 57 und 58). Mittels des 3-Weghahnes und des kleinen Trichters kann man den Heber mit Wasser resp. der Elektrodenlsg. nach jeder Messung ausspülen.

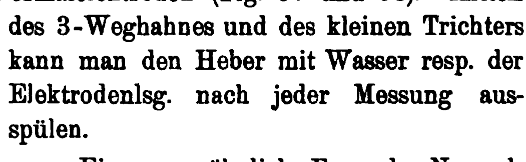


Fig. 57.

Eine ganz ähnliche Form der Normalelektrode beschreibt H. Danneel[1] (Fig. 59). Der Aufsatz, dessen Glasstopfen während der Messung herausgezogen wird, veranlaßt innerhalb des Hebers einen hydrostatischen Druck, der das Eindringen fremder Lsgg. verhindert. Durch den Verschluß aus festgestopftem Asbest im Glasrohrende des Schlauches sickert langsam KCl-Lsg. während der Messung durch, solange das Reservoir oben offen ist.

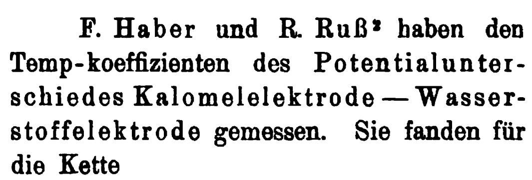


Fig. 58.

F. Haber und R. Ruß[2] haben den Temp-koeffizienten des Potentialunterschiedes Kalomelelektrode — Wasserstoffelektrode gemessen. Sie fanden für die Kette

$$H_2 | 0{,}34\,\%\, H_2SO_4 — HgCl + {}^1/_{10}\,n.KCl | Hg$$

bei 25° 0,4340 Volt, bei 0° 0,4263, d. h. den Temp-koeffizienten 0,00031. Daraus findet man nach der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung für die Wärmetönung 66 Kilojoule, während die kalorimetrischen Daten sind:

$$2\,Hg + Cl_{2\,Gas} = Hg_2Cl_2 + 262 \text{ Kilojoule (Nernst)}$$
$$H_{2\,Gas} + Cl_{2\,Gas} = 2\,HCl + 328 \text{ „ (Thomsen)}$$
$$\overline{H_{2\,Gas} + Hg_2Cl_2 = 2\,HCl + Hg_2 + 66 \text{ Kilojoule,}}$$

also sehr gute Übereinstimmung.

1) Z. Elch. **10**. 685. 2) Z. physik. Chem. **47**. 303 bis 304.

Eine systematische Studie über **Bezugselektroden** und ihre Reproduzierbarkeit verdanken wir L. Sauer[1], der über die frühere Literatur eine wertvolle Übersicht vorausschickt. Zunächst wurden die versch. Einflüsse, wie Reinheit und Konz. der verwendeten Substanzen, Alter, Beleuchtung, Temp. und Erschütterungen bestimmt. Alle Messungen wurden bei 18° vorgenommen.

1. Elektrode $Hg|HgCl + {}^1/_1$ n. KCl: Bei den früheren Messungen ist häufig nicht genügend auf Sättigung der Lsg. Bedacht genommen, dadurch kam z. B. Richards[2] zu der Annahme, daß das Gleichgewicht

$$2\,HgCl = Hg + HgCl_2$$

sich nur langsam einstellt, weil er inkonst. Werte der Elektrode fand. Vf. stellte seine Elektroden auf zwei versch. Methoden her. Bei der Methode A wurde die KCl-Lsg. mit etwas Hg und Kalomel geschüttelt. Um durch die Feuchtigkeit keine Fehler zu bekommen, wurden die Substanzen vorher mit der KCl-Lsg. abgespült. Die so hergestellten Elektroden hatten untereinander keine Abweichung über 0,1 Millivolt. Auch durch mehrtägiges Sonnenlicht änderten sie sich nicht mehr als 0,1 Millivolt. Um die Empfindlichkeit gegen Erschütterungen noch mehr zu verringern, wurden weitere Elektroden nach einer zweiten Methode B hergestellt. Die gesamten, zur Füllung der Elektroden erforderlichen Stoffe wurden $^1/_2$ Minute lang zusammen geschüttelt, wobei sich das Hg in fein verteiltem Zustande mit Kalomel zu einer Paste vereinigte, in der das Hg in kleinen Kügelchen verblieb, die sich nicht vereinigen konnten. Diese Elektroden zeigten ihr konst. Potential (keine Abweichung über 0,1 Millivolt) sofort nach

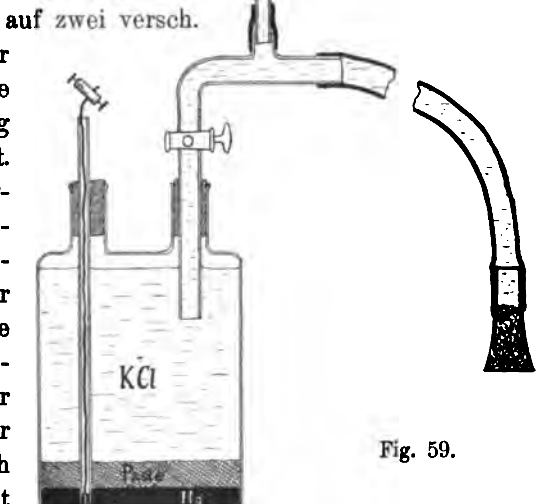


Fig. 59.

1) Z. physik. Chem. **47**. 176 bis 184. 2) Ib. **24**. 189; Jahrb. **4**. 67.

der Herstellung, und sind gegen Erschütterungen unempfindlich, weil das Hg seine Bew. eingebüßt hat und infolge der feinen Verteilung dem Depolarisator eine große Oberfläche bietet. Die Tatsache, daß die Elektroden nach dem Verfahren A nach 6 Std. und die nach dem Verfahren B sofort konst. wurden, macht die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung $2\ HgCl = HgCl_2 + Hg$ unwahrscheinlich. Auch wenn man das Gleichgewicht von der anderen Seite erreichte, indem man mit Sublimat schüttelte, erhielt man dieselben Elektroden. Überraschend ist, daß Hg trotz der feinen Verteilung dasselbe Potential aufweist. Um dies zu erklären, wurden eine Reihe von Messungen mit grob- und feinkörnigen Substanzen gemacht. Es ergaben sich folgende Potentialunterschiede:

Quecksilber (fein) Kalomel (grob) ⌒→ Kalomel (fein) Quecksilber (grob) = — 0,00287 Volt.

Quecksilber (fein) Kalomel (grob) ⌒→ Kalomel (grob) Quecksilber (grob) = — 0,00037 Volt.

Hieraus folgt:

Quecksilber (grob) Kalomel (grob) ⌒→ Kalomel (fein) Quecksilber (grob) = — 0,0025 Volt,

d. h. im kurzgeschlossenen Element würde das feine Kalomel verschwinden, das grobe entstehen, wie es die Theorie verlangt. Hieraus ergibt sich außerdem, daß das fein zerkleinerte HgCl eine um 10% größere Lsl. hat als die Kristalle, was sich übrigens auch auf chemischem Wege bestätigen ließ. — Nun wurde der Einfluß der Reinheit der Substanzen festgestellt. Beim Hg genügt zweimaliges Ausschütteln mit einer verd. Lsg. von $HNO_3 + HgNO_3$, weiteres Ausschütteln und Destillieren hat keinen Zweck. Das KCl muß umkristallisiert und durch Fällung mittels Alkohols aus wäss. Lsg. gereinigt werden. Doch ist das sog. Präparat „Kahlbaum" so schon genügend rein. Beim Kalomel genügt einmaliges Dekantieren mit normaler KCl-Lsg. Auch durch Fällung aus Lsg. von $HNO_3 + HgNO_3$ mittels KCl gewonnenes Kalomel gibt dieselben Werte.

2. Elektrode Hg | HgCl + $^1/_{10}$ n. KCl: verhält sich wie die vorige. Das geschmolzene Kalomel von Merck ist nicht rein genug. Die Reproduzierbarkeit ist etwas schlechter, im Mittel 0,2 Millivolt.

3. Elektrode $^1/_1$ n. HCl + HgCl | Hg: Die Elektroden gaben keine Abweichungen über 0,1 Millivolt, zeigen genügende Konst. und Übereinstimmung, und sind daher als Bezugselektroden brauchbar.

4. Elektrode $^1/_{10}$ n. HCl + HgCl | Hg: Für genaue Messungen eignet sich diese Elektrode nicht, wenn man aber nur 2 Millivolt Genauigkeit verlangt, ist sie brauchbar.

5. Elektrode Hg | $Hg_2SO_4 + {}^1/_1$ n. H_2SO_4: Diese für die Normalelemente wichtige Elektrode läßt sich sehr leicht reproduzieren. Das Hg_2SO_4 wird mit der entsprechenden Sulfatlsg., d. h. H_2SO_4, unter Zusatz von Hg verrieben, oder man schüttelt H_2SO_4 mit wenig Hg und Hg_2SO_4 und verwendet zur Herstellung der Elektrode nichtgeschütteltes Hg. Selbsthergestelltes und von Kahlbaum oder Merck bezogenes Hg_2SO_4 ergaben keine wesentlichen Abweichungen, nur das aus Hg und H_2SO_4 hergestellte zeigte einen größeren Unterschied. Die Verwendung der Elektrode ist natürlich beschränkt, weil das Diffusionspotential schwer zu berechnen ist.

6. Elektrode Hg | $Hg_2SO_4 + {}^1/_{10}$ n. H_2SO_4: Reproduzierbarkeit genügend.

Vf. vergleicht nun die zu Elementen vereinigten Elektroden:

1. Hg | HgCl ${}^1/_1$ n. KCl — ${}^1/_{10}$ n. KCl HgCl | Hg = $-0{,}0514 \pm 0{,}00004$ Volt,
2. Hg | HgCl ${}^1/_{10}$ n. KCl — ${}^1/_{10}$ n. HCl HgCl | Hg = $+0{,}0286 \pm 0{,}00006$ „
3. Hg | HgCl ${}^1/_{10}$ n. HCl — ${}^1/_1$ n. HCl HgCl | Hg = $+0{,}0988 \pm 0{,}0003$ „
4. Hg | HgCl ${}^1/_1$ n. HCl — ${}^1/_1$ n. KCl HgCl | Hg = $-0{,}0323 \pm 0{,}0001$ „

Jeder der Werte ist mit sechs versch. Elektroden gewonnen. Die Diffusionspotentiale wurden nach der Nernst-Planckschen Formel berechnet. Es ergab sich:

$$\pi({}^1/_1 \text{ n. KCl}) - \pi({}^1/_{10} \text{ n. KCl}) = 0{,}0003 \text{ Volt,}$$
$$\pi({}^1/_1 \text{ n. KCl}) - \pi({}^1/_1 \text{ n. HCl}) = 0{,}0278 \quad „$$
$$\pi({}^1/_{10} \text{ n. HCl}) - \pi({}^1/_1 \text{ n. HCl}) = 0{,}0358 \quad „$$
$$\pi({}^1/_1 \text{ n. HCl}) - \pi({}^1/_1 \text{ n. KCl}) = 0{,}0276 \quad „$$

Mit diesen Diffusionspotentialen findet man unter der Annahme von

$$\pi(\text{Hg} \mid \text{HgCl} + {}^1/_1 \text{ n. KCl}) = +0{,}560$$

die Zahlen

$$\pi({}^1/_{10} \text{ n. KCl} + \text{HgCl} \mid \text{Hg}) = -0{,}6117 \text{ Volt,}$$
$$\pi({}^1/_{10} \text{ n. HCl} + \text{HgCl} \mid \text{Hg}) = -0{,}6109 \quad „$$
$$\pi({}^1/_1 \text{ n. HCl} + \text{HgCl} \mid \text{Hg}) = -0{,}5477 \quad „$$

durch Messung der letzten Elektrode gegen die erste ergab sich:

$$\pi(\text{Hg} \mid \text{HgCl} + {}^1/_1 \text{ n. KCl}) = +0{,}5524 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert hätte eigentlich 0,560 sein müssen, und Vf. erörtert, wo der Fehler liegt. Er kann nur an der Unsicherheit der Bestimmung des Wertes von Hg | HgCl + ${}^1/_1$ n. HCl liegen, und zwar ist wahrscheinlich die nicht genaue Kenntnis der Wanderungsgschw. des $H^·$ schuld. Aus weiteren Messungen dieser Elektroden gegen andere ergab sich für sie schließlich der wahrscheinlichste Wert:

$$\pi(\text{Hg}) - \pi({}^1/_1 \text{ n. HCl}) = +0{,}554 \text{ Volt.}$$

Um die Elektrode Hg | $Hg_2SO_4 + {}^1/_1$ n. H_2SO_4 zu messen, wurde nach einer graphischen Methode das Diffusionspotential zwischen H_2SO_4 und HCl ermittelt. Als wahrscheinlichsten Wert aus mehreren Berechnungen und Messungen erhält man

$$\pi(\mathrm{Hg} \mid \mathrm{Hg_2SO_4} + {}^1/_1\ \mathrm{n.\ H_2SO_4}) = +\ 0{,}962\ \mathrm{Volt.}$$

Von den ersten Elektroden sind die Temp-koeffizienten bereits gemessen worden; folgende Zahlen liegen dafür vor:

Forscher	Elektrode	Koeffizient $\frac{\Delta[\pi \mathrm{Hg} - \pi \mathrm{Lsg.}]}{\Delta T}$ Volt pro Grad
Coggeshall	Hg | HgCl + $^1/_1$ n. KCl	+ 0,000675
Richards	Hg | HgCl + $^1/_1$ n. KCl	+ 0,00061
Chrustschoff und Sisnikoff	Hg | HgCl + $^1/_1$ n. KCl	+ 0,00068
Richards	Hg | HgCl + $^1/_{10}$ n. KCl	+ 0,00079
	Hg | HgCl + $^1/_1$ n. HCl	+ 0,00033
	Hg | HgCl + $^1/_{10}$ n. HCl	+ 0,00054

Für die letzte Elektrode fand Vf. den Temp-koeffizienten 0,0011 Volt pro Grad Celsius. Folgende Tabelle stellt die Reproduzierbarkeit der einzelnen Elektroden noch einmal zusammen:

Hg | HgCl + $^1/_1$ n. KCl	Reproduzierbarkeit	0,1	Millivolt,
Hg | HgCl + $^1/_{10}$ n. KCl	„	0,2	„
Hg | HgCl + $^1/_1$ n. HCl	„	0,1	„
Hg | HgCl + $^1/_{10}$ n. HCl	„	ca. 2,0	„
Hg | Hg_2SO_4 + $^1/_1$ n. H_2SO_4	„	0,1	„
Hg | Hg_2SO_4 + $^1/_{10}$ n. H_2SO_4	„	0,1	„

Ch. Liagre bespricht die bekannten Hilfselektroden[1] zur Messung des Einzelpotentials der Akkumulatorelektroden und findet z. B.:

Zn | H_2SO_4 | PbO_2	2,43 Volt,
Cd | H_2SO_4 | PbO_2	2,19 „
Zn | H_2SO_4 | Pb-Schwamm . .	0,40 „
Cd | H_2SO_4 | Pb-Schwamm . .	0,16 „

Ferner wird die H_2-Elektrode und die mit ihr gemessenen Potentiale nach Dolezaleks Buch beschrieben. Eine Elektrode von Hg mit Hg_2SO_4 überschichtet hat gegen Pb eine von der Säuredichte unabhängige Spannung von 0,96 Volt. Schließlich werden als Hilfselektroden Pb und PbO_2 erwähnt und die Abhängigkeit der Potentiale von der Säurekonz. mitgeteilt.

1) Ecl. el. **40.** 406 bis 413.

Für die Berechnung der EMK von Kalomelektroden ist die Kenntnis der Löslichkeit des Kalomels von größter Bedeutung. Behrend fand[1] für die Kette

$Hg \mid Hg_2Cl_2 + 0{,}1\,KCl$ — $1/_{20}\,Hg_2(NO_3)_2 + HNO_3 \mid Hg = 0{,}391$ Volt,

woraus sich unter Einsetzen des Wertes 0,01 für die Fl-kette die Lsl. des Kalomels in reinem Wasser zu $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Ogg[2] fand durch Messung einer ähnlichen Kette (mit 1,0 KCl und n. HNO_3) 0,466 Volt, und für die Lsl. $1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Kohlrausch und Rose fanden aus Leitf. $6{,}0 \cdot 10^{-6}$, durch Hydrolyse jedenfalls zu hoch. Die beiden anderen Werte sind unsicher, einmal, weil man die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konz. der Vergleichselektrode nicht genau kennt, zweitens weil das Potential zwischen den Fll. nicht genau ermittelt wurde; die überschüssige Säure ist notwendig, weil sonst das Nitrat unlsl. basische Salze bildet. H. Ley und Chr. Heimbucher bestimmten die Quecksilberionenkonzentration in der Kalomelelektrode und die Löslichkeit des Kalomels[3], indem sie eine $Hg \mid Hg_2(ClO_4)_2$-Elektrode als Vergleichselektrode benutzten. $Hg_2(ClO_4)_2$ bildet im Wasser lsl. basische Salze. Aus Leitf-messungen des Chlorats und dem Vergleich mit anderen Chloraten sowie Bestimmung der $H^{\cdot}$-Konz. durch Inversionsmessungen (Hydrolyse in einer 0,1 äqu. $Hg_2(ClO_4)_2$-Lsg. = 0,034) ergab sich die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konz. in der Lsg. zu 0,035. Gemessen wurden Ketten der Form

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 + n.KCl \text{ — } 0{,}1 \cdot 1/_2\,Hg_2(ClO_4)_2 \mid Hg$$

(gefunden 0,4719 für n. = 1,0 und 0,4197 für n. = 0,1) und daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des gemessenen Diffusionspotentials für die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konz. in der

Dezimalelektrode $2{,}0 \cdot 10^{-16}$ Normalelektrode $3{,}5 \cdot 10^{-18}$.

Daraus berechnet sich unter Annahme vollständiger Diss.

für die Lsl. in reinem Wasser $0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Will man die $H^{\cdot}$-Konzentration zweier Lsgg. vergleichen, indem man das Potential zweier H_2-Elektroden in diesen Lsgg. gegeneinander mißt, so kommt es nicht darauf an, daß die beiden Elektroden eine bestimmte Beladung mit H_2 haben, z. B. auf Atmosphärendruck, sondern nur, daß die Beladungen gleich sind und während des Versuchs gleich bleiben, d. h. der H in beiden dieselbe Lsg-tension behält. Die gewöhnliche Pt_{H_2}-Elektrode hat bei physiologischen Versuchen oft den Übelstand, daß das Durchleiten von

1) Z. physik. Chem. **11.** 466 u. **15.** 846.

2) Ib. **35.** 306. 3) Z. Elch. **10.** 301 bis 303.

H_2 die CO_2 austreibt, und so die Azidität der Fl. ändert. P. Fränkel[1] benutzte deshalb auf Vorschlag von Coehn Palladiumelektroden (4×1 cm groß), die durch Elektrolyse mit H_2 beladen wurden (Kathoden in HCl mit gleichen Strommengen und Spannungen, nachträgliche Prüfung auf Potentialgleichheit). Häufiges Laden und Entladen, besonders aber vorheriges Glühen begünstigt langes Festhalten der H_2-Beladung. Läßt man die mit H_2 überladenen Elektroden 1 bis 2 Std. miteinander verbunden stehen, so fällt zuerst das Potential schnell ab, fällt darauf längere Zeit langsam und gleichmäßig (die zum Messen geeignete Zeit), und wird dann unsicher.

Potential Metall → Metallion. — Louis Kahlenberg hielt einen Vortrag über die elektrochemische Reihe der Metalle.[2] Er wendet sich gegen die Nernstsche Theorie, insofern dieselbe annimmt, daß die Spannungsreihe der Metalle konst. ist, und von der Natur der Lsg. wenig beeinflußt wird. (Das ist jedenfalls für alle Fälle unrichtig, wo die Zusätze einen Einfluß auf die Ionenkonz. haben können.) Das Potential „sei bestimmt durch die gegenseitige chem. Wirkung von Metall und Elektrolyt" und daher können Zusätze zum Elektrolyten das Potential wesentlich beeinflussen. Vf. meint, auch mit dieser Auffassung allgemeine Gesetze ableiten zu können, z. B. daß ähnliche Metalle nahe gleiche Potentiale haben werden. Er beschreibt Messungen von Ketten

Metall | LiCl in Wasser + Pyridin (versch. Zus.) — $AgNO_3$ in Pyridin | Ag.

Die letztere Halbkette als Normalelektrode benutzend, mit dem Potentialwert — 0,573 (für Kalomelelektrode = 0,56). Er gibt Kurven über den Einfluß des Pyridingehaltes des Lsg-mittels auf das Potential, die aber keine Regelmäßigkeiten erkennen lassen, es auch nicht können, da die Lsgg. in bezug auf den Gehalt an Ionen des Elektrodenmetalles vollkommen unbestimmt sind.

Das elektrische Potential des Nickels und des Tellurs bestimmte Hans Euler.[3] Das für Potentialmessungen am besten geeignete Nickel ist das mit rauher und körniger Oberfläche, wie es Kahlbaum liefert. Es wird kurze Zeit mit verd. H_2SO_4 behandelt und in n. $NiSO_4$-Lsg. mit kleiner Stromdichte abwechselnd als Anode und Kathode elektrolysiert. Schüttelt man diese Elektroden in einer luftfreien Lsg. von $NiSO_4$, so erhält man vorzügliche Elektroden.

1) Arch. f. d. ges. Physiol. **96**. 601 bis 623 (1903).
2) Elch. Ind. **2**. 402 bis 403; Trans. Am. Elch. Soc. **6**. 53 bis 67.
3) Z. anorg. Chem. **41**. 93 bis 96.

Vf. erhielt für das gegen Kalomelelektrode (— 0,56) gemessene Potential von Ni in äqu. $NiSO_4$-Lsg. — 0,094 und in $^1/_5$ äqu. Lsg. — 0,088. Nimmt man an, daß eine äqu. Lsg. 0,11 n. in bezug auf Ni-Ionen ist, so erhält man das Potential:

$$Ni \rightarrow n.Ni^{\cdot\cdot} = -0{,}133,$$

während Neumann — 0,05 angibt. Mit Ni anderer Herkunft erhielt Vf. die Zahlen — 0,092 und — 0,097. Ni würde also hiernach in der Spannungsreihe unmittelbar nach Pb stehen. — Tellurelektroden stellen sich gegen die meisten Lsgg. schnell konst. ein, haben aber je nach der Herkunft des Tellurs versch. Potential. Vf. glaubt, daß die Kette

Te | ges. Lsg. von telluriger Säure —— n.KCl + HgCl | Hg = 0,00 Volt

hat, obgleich er oft niedere und höhere Werte fand. Lorenz fand[1]:

$$Te \mid {}^1/_1\, n.TeCl_2 —— n.KCl + HgCl \mid Hg = 0{,}19.$$

Vielleicht haben hier geringe Verunreinigungen einen sehr großen Einfluß.

In seiner Arbeit Studien über das Indium[2] hat A. Thiel das Potential von Indiumelektroden in Chlorid gemessen. Die Lsg-tension beträgt 10^2 bezw. 10^3 Atm., wenn die Konz. der $In^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in der n-Lsg. zu 5 % resp. 50 % der Gesamtkonz. angenommen wird. Danach würde es in der elektrolytischen Spannungsreihe zwischen Fe und Pb stehen.

Um die Konstitution, d. h. die Komplexbildung in den Lsgg. einfacher Metallsalze (wie z. B. $CdCl_2$ nach Hittorf komplexe Ionen der Form $CdCl^{\cdot}$ bildet) zu ermitteln, bestimmten R. Abegg und St. Labendzinski in einer Arbeit Zur Kenntnis der Konstitution von Salzlösungen[3] das Potential versch. Metalle in ihren Salzlsgg. mit versch. Anion, um daraus die Konz. der in den Lsgg. vorhandenen einfachen Metallionen nach der Nernstschen Formel zu berechnen. Ein mit dem betr. Metall überzogener Pt-Draht wurde in die Lsg. getaucht und sein Potential gegen die Normalelektrode gemessen. Die Fl-Ketten wurden in Rechnung gezogen. Pb und Cu gaben mit all ihren Salzen, Cd mit allen außer Nitrat konst. Potentiale. Die Nitrate von Zn, Cd, Fe, Co sowie alle Salze von Ni konnten nur auf dem Umweg über die Lutherschen Elektroden „dritter Art" gemessen werden, z. B. nach dem Schema $Hg|HgO|Ni(OH)_2|NiSO_4$,

1) Elektrochemisches Praktikum, Göttingen 1901.
2) Z. anorg. Chem. **39**. 119 bis 120; vgl. Kapitel Elektrolyse.
3) Z. Elch. **10**. 77 bis 81; Diss. Labendzinski, Breslau.

indem stets das betreffende Metallhydroxyd neben Quecksilberoxyd als Depolarisator für Hg-Elektroden verwendet wurde. Zn-Elektroden wurden amalgamiert, Co aus kalter Lsg. von $CoCl_2$ gefällt (gute Resultate, wenn der Metallüberzug glatt war), Ni ist als Elektrode unbrauchbar (vgl. jedoch Euler, S. 354). Die folgenden Tabellen geben die direkt oder nach Luther indirekt gemessenen ε_c-Werte der Metallelektroden gegen die Normalelektrode an, nur für das in keiner Lsg. direkt meßbare Ni wurde als willkürlicher Bezugswert derjenige des Elementes $Hg \mid HgO \mid Ni(OH)_2 \mid 1\ n.\ NiNO_3 \mid 1\ n.\ KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg = 0$ gesetzt. Die Konzz. bedeuten überall Äqu-Norm., die Alkalisalze waren immer solche mit gleichem Anion, wie das betreffende Schwermetallsalz, und zwar resp. KNO_3, KCl, Na_2SO_4, $NaC_2H_3O_2$.

Konzentration					Konzentration				
Metall-salz	Alkali-salz	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Metall-salz	Alkali-salz	Nitrat	Chlorid	Sulfat
		Zink.					Kobalt.		
1	—	1,027	1,062	1,082	1	—	0,588	0,590	0,614
0,1	—	1,072	1,090	1,100	1	1	0,588	0,592	0,622
0,01	—	1,102	1,104	1,118	0,1	—	0,619	0,625	0,634
1	1	1,033	1,072	1,091	0,1	0,1	0,621	0,630	0,641
0,1	1	1,078	1,102	1,119	0,1	1	0,626	0,630	0,652
0,01	1	1,114	1,119	1,148	0,01	—	0,647	0,648	0,656
0,1	0,1	1,075	1,096	1,106	0,01	0,01	0.647	0,651	0,660
0,01	0,01	1,102	1,106	1,122	0,01	1	0,656	0,661	0,682
		Cadmium.					Eisen.		
10	—	—	0,686	—	1	—	—	0,760	0,762
1	—	0,687	0,726	0,712	1	1	—	0,762	0,774
0,1	—	0,717	0,738	0,720	0.1	—	—	0,780	0,785
0,01	—	0,743	0,749	0,721	0,1	0,1	—	—	0,787
1	1	0,695	0,760	0,725	0,1	1	—	0,792	0,803
0,1	1	0,732	0,790	0,754	0,01	—	—	—	0,795
0,01	1	0,761	0,817	0,780	0,01	0,01	—	—	0,799
0,1	0,1	0,723	0,751	0,732	0,01	1	—	—	0,827
0,01	0,01	0,749	0,749	0,738					
		Nickel.					Kupfer.		
1	—	0,000	—	0,014	1	—	−0,048	—	−0,021
1	1	0,001	—	0,020	1	1	−0,045	—	−0.013
0,1	—	0,039	—	0,041	0,1	—	−0,011	—	−0,001
0,1	0,1	0,041	—	0,049	0,1	0,1	−0,009	—	0,005
0,1	1	0,044	—	0,063	0,1	1	−0,006	—	0,020
0,01	—	0,068	—	0,066	0,01	—	0,017	—	0,021
0,01	0,01	0,068	—	0,079	0,01	0,01	0,017	—	0,025
0,01	1	0,085	—	0,093	0,01	1	0,026	—	0,051

Konzentration Metallsalz	Alkalisalz	Nitrat	Chlorid		Acetat
			Blei.		
1	—	0,434	—		0,473
1	1	0,452	—		0,526
0,1	—	0,455	(ges. = 0,08 n.)	0,456	0,478
0,1	0,1	0,462	—		0,500
0,1	1	0,483	—		0,552
0,01	—	0,485	(0,1 ges. = 0,008 n.)	0,481	0,489
0,01	0,01	0,483	—		0,497
0,01	1	0,522	(0,008 — 1)	0,541	0,582

Von Zn und Cu sind ebenfalls die Acetate gemessen. Aus diesen Zahlen wurden mittels der Nernstschen Formel unter möglicher Berücksichtigung der Korrektion für die Diffusions-EMK die unter *P* aufgeführten Daten der folgenden Übersichtstabelle für die Konzz. der einfachen Metallionen berechnet, indem als Einheit der Ionenkonz. willkürlich immer diejenige in der 0,01 n-Lsg. gewählt wurde. Unter *L* stehen die aus Leitf-messungen errechneten Ionenkonzz. in derselben Einheit.

Kation	Konzentration	NO_3 *P*	NO_3 *L*	Cl *P*	Cl *L*	SO_4 *P*	SO_4 *L*	$C_2H_3O_2$ *P*	$C_2H_3O_2$ *L*
Zn	1	45	55	12	56	10	36	5	45(?)
	0,1	5,5	8	2,5	8	3	6	2	7
	0,01	1	1	1	1	1	1	1	1
Cd	1	20	56	6	27	3,5	33	—	—
	0,1	4	8,5	2,5	6	1	6	—	—
	0,01	1	1	1	1	1	1	—	—
Fe	1	—	—	25	—	6	—	—	—
	0,1	—	—	10	—	1,5	—	—	—
	0,01	—	—	—	—	1	—	—	—
Co	1	35	60	35	60	10	15	—	—
	0,1	6	8	4,5	8	3,5	5	—	—
	0,01	1	1	1	1	1	1	—	—
Ni	1	50	60	—	—	30	15 (?)	—	—
	0,1	6	8	—	—	5	5	—	—
	0,01	1	1	—	—	1	1	—	—
Pb	1	35	40	—	—	—	—	7	—
	0,1	8	7	4	7	—	—	3	—
	0,01	1	1	1	1	—	—	1	—
Cu	1	60	60	—	—	14	36	20	—
	0,1	7	8	—	—	4	6	5	—
	0,01	1	1	—	—	1	1	1	—

Aus den Tabellen ergeben sich folgende Folgerungen:

1. Die untersuchten Schwermetallsalze bilden außer den einfachen Ionen in erheblichem Grade komplexe, und zwar hängt die Neigung zur Bildung letzterer sehr wesentlich von der Natur des Anions ab. Die Nitrate bilden fast ausschließlich einfache Ionen, die Chloride, Sulfate und Acetate nehmen in dieser Reihenfolge an Selbstkomplexbildung zu. — 2. Der Fortschritt in der Selbstkomplexbildung ist zwischen 0,01 und 0,1 Normalität anscheinend größer als zwischen 0,1 und 1 Normalität. — 3. Der Effekt der Zusätze von Salzen mit gleichem Anion wächst, wie bei den einfachen Salzen, vom Nitrat zum Acetat im Sinne wachsender Komplexbildung, woraus zu schließen ist, daß die in den reinen Salzen entstehenden selbstkomplexen Ionen im wesentlichen Anionen sind. — 4. Wird eine durch gleichionigen Zusatz stark komplexe Lsg. verdünnt, so nimmt unter Umständen die Komplexität so stark ab, und die dadurch bedingte Bildung einfacher Metallionen so rapid zu, daß die verdünnteren Lsgg. reicher an einfachen Metallionen werden können als die konzentrierteren (alle Acetate, $CdCl_2$). — 5. Wird bei konst. Überschuß des Anions nur das Metallsalz verdünnt, so ändert sich die neben viel komplexen Ionen vorhandene geringe Konz. der einfachen Ionen annähernd proportional der Gesamtkonz. des Salzes.

Der Hauptzweck einer Arbeit von Otto Sackur „Zur Kenntnis der Bleizinnlegierungen“[1] war, die für die Nahrungsmittelchemie wichtige Auflsg-gschw. dieser Legierungen in Säurelsgg. zu messen und zu motivieren. Zu dem Zweck wurde das Gleichgewicht zwischen Sn und Pb bestimmt.[2] Gleichgewicht zwischen einem Metall und dem Salz eines andern tritt ein, wenn die Konz. der Metallionen sich wie die Lsg-tensionen verhält, müßte also unabhängig von der Natur der Anionen sein. Dies ist bei Pb und Sn nicht der Fall wegen der weitgehenden Komplexbildung, die von der Natur des Anions nicht unabhängig ist. $Pb(CH_3COO)_2$, mit Sn geschüttelt, gibt kein Pb, wohl aber bei Zusatz von HCH_3COO, und zwar um so schneller, je stärker der Zusatz ist. Gleicher Überschuß von Sn fällt das Pb aus einer 0,2 n. $Pb(CH_3COO)_2$-Lsg. bei Zusatz von

1 n.	0,75 n.	0,25 n. CH_3COOH
in 2	24	90 Stunden

1) Z. Elch. **10**. 522 bis 529; Arb. aus dem kaiserl. Gesundheitsamt **20**. 512, **22**. 187 bis 234.

2) Im übrigen s. dieses Jahrb. S. 129 bis 131.

aus, und zwar fast vollständig. Sn geht zweiwertig in Lsg. Umgekehrt wird aus schwach saurer $Sn(NO_3)_2$-Lsg. durch Pb praktisch alles Sn ausgefällt, hier ist also das Pb unedler. Da die Nitrate selten stark komplex sind, so ist anzunehmen, daß Pb stets unedler ist als Sn, daß in der essigsauren Lsg. dagegen die Sn-Konz. durch Komplexbildung sehr stark erniedrigt, und somit das Potential $Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$ erhöht wird. In schwefelsaurer und salzsaurer Lsg. stellt sich ein Gleichgewicht bei meßbaren Konzz. beider Salze her; in letzterer hat Vf. es gemessen durch Schütteln von $SnCl_2$-Lsgg. mit Pb und von $PbCl_2$-Lsgg. mit Sn. $PbCl_2$ war als Bodenkörper vorhanden und HCl wurde in wechselnder Konz. zugefügt; aus dem Lsl-produkt des $PbCl_2$ und der Konz. des HCl ergibt sich die Konz. des $Pb^{\cdot\cdot}$. Die Versuche geschahen bei 18 und 25°; Pb und Sn, und meist das Cl wurden bestimmt. Trägt man die $PbCl_2$-Konz. als Abszisse, die $SnCl_2$-Konz. als Ordinate auf, so erhält man bei 18 und 25° gerade Linien in einem gewissen Konz-bereich der HCl (bei 18° $^1/_5$ bis 1 n., bei 25° $^1/_4$ bis $^1/_2$ n.). Die Gleichgewichtsbedingung zwischen Pb und Sn ist hier durch die Gleichung:

$$[SnCl_2] = a[PbCl_2] + b$$

gegeben. Dieselbe Gleichung erhält man aus der Nernstschen Formel und dem Massenwirkungsgesetz, da die Konz. des undiss. $PbCl_2$ konst. bleibt. Die Gleichgewichtslinie zeigt, daß der Sn-Gehalt beim Gleichgewicht größer ist als der Pb-Gehalt, trotzdem letzteres die größere Lsg-tension hat. Das Sn kann also nur zum kleinen Teil in Form von $Sn^{\cdot\cdot}$ vorhanden sein, d. h. es bildet stark Komplexverbb. Beweis dafür ist, daß das $SnCl_2$ die Lsl. der $PbCl_2$ lange nicht so stark herabdrückt, als es der Theorie nach der Fall sein müßte. — Um das Gleichgewicht zu finden, wurden Ketten der Form

$$Pb \mid Pb(NO_3)_2 —— Sn(NO_3)_2 \mid Sn$$

gemessen. Vf. erhielt unter Vernachlässigung des Fl-potentials (die Lsgg. sind in 0,02 n.-Konz. gleich diss.) bei 25° $\pi = 0{,}037$ Volt, woraus sich das Verhältnis der Lsg-tensionen

$$P_{Pb} : P_{Zn} = 17{,}2 : 1$$

berechnet. Um nun zu ermitteln, ob sich etwa zwischen Pb und Sn eine Verb. bildet, in welcher die Metalle eine andere Lsg-tension haben würden, wiederholte Vf. die Schüttelversuche mit den Legierungen. Es ergab sich, daß Pb in Legierungen bis über 10 % Pb dieselbe Lsg-tension hat, wie reines Metall, denn die Ausfällung von Sn aus $SnCl_2$ führt zu denselben Gleichgewichtskonzz. In Pb-ärmeren Legierungen nimmt die Lsg-tension das Pb mit dem Pb-

Gehalt langsam ab; folgende Tabelle enthält die Lsg-tension des Pb, bezogen auf die des reinen Metalls als Einheit:

% Pb . . .	11,6	8,7	5,1	2,8
P_{Pb}	0,90	0,87	0,84	0,82

Hier ist also Pb als feste Lsg. im Sn enthalten, in bleireicheren Legierungen ist es unverbunden. Das Sn ist in allen Legierungen von über 3 % Sn im unverbundenen Zustand. Die Metalle bilden also keine chem. Verb., sondern feste Lsgg. mit beschränkter Lsl. miteinander.

J. W. van Heteren bestimmte in einer Arbeit über Zinnamalgam[1] das Potential einer Reihe von Amalgamen versch. Sn-Konz. Im flüssigen Zustande mischen sich Sn und Hg in jedem Verhältnisse. Aus dem flüssigen Amalgam scheidet sich nach der Analyse 94 %iges Sn aus. Um diese Konz. zu kontrollieren, bestimmte Vf. die Potentialdifferenz zwischen den versch. Sn-Amalgamen gegen ein 15,95 %iges in einem in bezug auf die $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen unbestimmten Elektrolyten. Die EMK der verd. Amalgame bis 0,96 Atomprozent Sn nimmt mit wachsender Sn-Konz. verzögert zu, und bleibt dann konst. Null bis 98,97 %. Oberhalb 89,59 findet man allerdings zuweilen Abweichungen von Null bis zu 0,75 Millivolt, was auf eine versch. Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist, die nach den Versuchen von Ostwald und von Cohen einen Einfluß von dieser Größenordnung auszuüben vermag. Danach wird der Sättigungspunkt bei 1,2 Atomproz. erreicht. Durch Vergleich der Potentialdifferenz bei 25 und 50° berechnet Vf., daß bei 25° die Überführung von einem Grammatom Sn in verd. Amalgam 3000 Kal. absorbiert. Auch die EMK von Sn-Feile gegen Amalgam wurde gemessen, war aber nicht sehr konst. und Vf. glaubt, daß 0,9 Millivolt dem richtigen Werte nahe kommen. Die sehr verd. Amalgame ändern ihr Potential mit der Zeit, indem sie edler werden. Wahrscheinlich ändert sich die Konz. unmittelbar an der Oberfläche. Durch Extrapolation findet man für 0,1 % Sn gegen 15,95 % eine EMK von —28,3 und für 0,01 % Sn —59,6 Millivolt. Zur Kontrolle wurde in einem Lsg-mittel gemessen, bei dem keine Auflsg. des Sn aus dem Amalgame zu befürchten war und zwar Lsgg. von $SnCl_2$ in Pyridin. Hierin blieb das 0,001 proz. Amalgam recht konst. Vf. erhielt Werte, die mit der Formel

$$E = 0{,}0002 \frac{T}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

1) Z. anorg. Chem. **42**. 129 bis 173.

sehr gut übereinstimmen. C_1 und C_2 sind die Konzz. der beiden Amalgame, E ist die EMK und n ist die Wertigkeit der Metallionen. Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung.

Prozentgehalt der Amalgamelektroden	Temp. 25° $E_{ber.}$	$E_{gef.}$	Temp. 25° $E_{ber.}$	$E_{gef.}$
0,0104	5,24	5,93	5,69	5,70
0,0156	27,93	29,41	30,27	31,42
0,090	50,12	48,89	54,33	52,40
0,50	50,82	49,46	55,09	53,57
0,528	59,09	55,33	64,05	59,12
1,0				

Gegen eine Kalomelelektrode hat das 0,15 %ige Sn-Amalgam in einer Lsg. von $SnCl_2$ in n.HCl das Potential 0,534, so daß die Potentialdifferenz zwischen Hg und gesättigten Amalgamen 0,5565 Volt beträgt.

Eine merkwürdige Beobachtung über Aluminium-Zinn-Legierungen beschreibt H. Pécheux.[1] Wenn man einen Stab einer SnAl-Legierung, dessen Oberfläche zwecks Polierens mit der Feile bearbeitet wurde, in destilliertes Wasser taucht, so entw. sich Gas der Zus. des Knallgases. Die Entw. dauert um so länger, je länger man gefeilt hat, sie hört nach 2 bis 3 Minuten auf. Wenn man, anstatt zu feilen, die Legierung auf die Temp. erwärmt, die durch das Feilen hervorgebracht wird, so tritt keine Knallgasbildung auf. Vf. meint, daß infolge des Feilens wegen der versch. spez. Wärme der beiden Metalle Temp-unterschiede in dem Metall auftreten und thermoelektrische Ströme erzeugen, und daß diese Temp-unterschiede sich mit der Zeit ausgleichen. Taucht man die Legierung in eine schwach saure Lsg. von $CuSO_4$, so schlägt sich Cu nieder und O_2 wird entw. Eine nicht gefeilte Legierung schlägt Cu nieder, aber entw. kein O_2. Gegen $ZnSO_4$ verhält sich die Legierung ebenso wie gegen $CuSO_4$, nur daß die O_2-Entw. schwächer ist.

Passivität. — O. Sackur gibt in einer Arbeit über die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität[2] eine neue Passivitätstheorie. Die Ausfällung von Cu und anderen Metallen durch Zn verläuft oft mit unmerkbarer Gschw. Diese Unfähigkeit des Zn ist als Passivität aufzufassen. Aktivierende Ionen, besonders Halogene, heben sie auf, ähnlich wie es bei der Passivität von Cr, Fe und Ni beobachtet ist. Außer diesen aktivierenden Ionen muß, um Fällung zu erreichen, auch ein großer Potentialunterschied vorhanden

1) C. r. **138**. 1170 bis 1171. 2) Z. Elch. **10**. 841 bis 844.

sein, denn Ni und Cd werden aus ihren Nitraten durch Zn nicht gefällt, wohl aber Pb und Cu sofort. Da auf das Zn die Oxydtheorie von Faraday und die Wertigkeitstheorien von Finkelstein[1] und Müller[2] nicht anwendbar sind, muß man hier die Erklärung der Passivität auf dem Gebiete der Rk-gschw. suchen. Dafür spricht außer anderem der aktivierende Einfluß der Temp., die Abhängigkeit des Passivitätsgrades von der Stromdichte bei anodischer Polarisation und die geringe Reproduzierbarkeit der passiven Erscheinungen. Die von Le Blanc und Levi ausgesprochene Meinung, daß es sich um Verzögerung der Ionenbildung handelt, ist auch nicht befriedigend. Vf. nimmt, ausgehend von der Elektronentheorie, an, daß der Elektrizitätsübergang von Lsg. zu beiden Elektroden nur von den negativen Elektronen besorgt wird, so daß z. B. auch der Anodenvorgang stets primär nur als eine Entladung der Anionen und Fortschaffung der freigewordenen negativen Elektronen im Metall aufzufassen sei, an der Kathode andererseits eine Neutralisation und Ausscheidung der Kationen stattfinde. Das Anion reagiert im Augenblick der Absch. mit dem Metall, falls dasselbe unedel genug ist, bei H_2SO_4 z. B. nach den Gleichungen

$$SO_4'' = SO_4 + 2\ominus;\ SO_4 + Cu \Rightarrow CuSO_4;\ CuSO_4 = Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''.$$

Bei unangreifbaren Elektroden und wenn die Rk-gschw. der Rk. $SO_4 + Me$ nicht schnell genug verläuft, erscheinen die Elektroden passiv. Auf den Bruchteil der Anionen, der depolarisiert wird, kommt es an, welches Potential die Elektrode annimmt, und dieses liegt zwischen seinem aktiven Wert und dem einer unangreifbaren Elektrode. Wird z. B. beim Cr die primär gebildete niedrigere Oxydationsstufe eines Salzes schneller durch das entladene Anion oxydiert als das Metall selbst, so geht das Metall mit höherer Wertigkeit in Lsg. Deshalb kann auch Anwesenheit von Reduktionsmitteln das Potential vollständig passiver Metalle erniedrigen und somit aktivierend wirken (z. B. Ferrosalzlsgg.). Die Gschw. der Rk. Anion + Metall hängt von der Natur beider ab, und so können nur bestimmte Metalle mit bestimmten Anionen Passivitätserscheinungen verursachen. Beim Fe in geschmolzenem NaOH und beim Al ist eine Oxydhaut nachgewiesen, durch die gewisse Anionen langsam diffundieren; hier ist also die Passivität auf Diffusionserschwerung zurückzuführen; dies ist aber nicht für alle Fälle eine ausreichende Erklärung. Vf. nimmt zur Erklärung an, daß das Gleichgewicht $Me + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Me^{\cdot\cdot} + H_2$ sich an jeder Elektrode schnell einstellt. Werden nun Anionen entladen,

1) Z. physik. Chem. **39**. 91; Jahrb. 8. 312. 2) Vgl. S. 363.

die mit H_2 schnell reagieren, wie z. B. Halogene, so wird obige Rk. von links nach rechts stark beschleunigt, und um so mehr, je mehr $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind. Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ion sowie die Ionen Cl' und Br' wirken dadurch aktivierend. Ionen dagegen, die bei der Entladung O_2 abgeben, reagieren langsam mit dem H_2 an der Elektrode, wirken also passivierend. Das kann auch nur der Fall sein, wenn die Metalle selbst nicht auf die Vereinigung von H_2 und O_2 katalytisch beschleunigend wirken, d. h. die Fähigkeit der Metalle, passiv zu werden, muß im umgekehrten Verhältnis zu ihrer katalytischen Wirkung gegenüber der Rk. zwischen H_2 und O_2 stehen. Daß das richtig ist, darauf scheinen einige Tatsachen hinzuweisen. Außerdem wird aber die Haftintensität der entladenen Anionen, sowie ihre Giftwirkung gegenüber der katalytischen Kraft der Metalle eine Rolle spielen. Vf. führt Beispiele an, die diese Auffassung stützen.

Über einen Vortrag von W. J. Müller[1] über die Passivität der Metalle berichteten wir bereits im Vorjahre. Über das passive Verhalten des Fe in einer NaOH-Schmelze s. Haber. (Vgl. erste Seite des technischen Teils dieses Jahrbuches.)

Einen übersichtlichen zusammenfassenden Artikel über Passivität veröffentlichte O. Sackur.[2]

Daß die Passivität bei sehr vielen Metallen auftritt, haben W. Muthmann und Frauenberger beobachtet (Passivität der Metalle).[3] Außer Fe, Cr, Ni, Co sind auch Mo, V, W, Nb und Ru passivierbar, während U und Mn nicht passiviert werden können. Die benutzte Untersuchungsmethode war Messung der EMK gegen eine normale Chlorkalium-Kalomelelektrode, als Elektrolyt diente in allen Fällen 1 n. KCl. Die Potentialdifferenz eines aktiven Metalles in dieser Lsg. ist zwar von der unbekannten und sehr geringen Konz. der Metallionen, die beim Eintauchen momentan in Lsg. gehen, abhängig, aber doch, wie besondere Versuche zeigten, gut reproduzierbar und nur um einige Hundertstel Volt von der Potentialdifferenz in den normalen Metallsalzlsgg. versch. Auch die passiven Potentiale waren in der KCl-Lsg. gut reproduzierbar. Die Metalle wurden dem passivierenden, bezw. aktivierenden Einfluß der zu untersuchenden Lsgg. ausgesetzt, dann abgespült und ihre EMK in KCl-Lsg. rasch gemessen. — Es ergab sich in Übereinstimmung mit dem älteren Erfahrungen, daß auf alle Metalle Oxydationsmittel und besonders

1) Z. Elch. **10**. 518 bis 520; Jahrb. **10**. 337; Physik. Z. **5**. 597.

2) Chemikerz. **28**. 954 bis 956.

3) Sitz.-Ber. math.-phys. Kl. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**. 201 bis 241; Ref. von Sackur, Z. Elch. **10**. 929.

Sauerstoffsäuren passivierend wirken, am stärksten bei anodischer Behandlung, während kathodische Polarisation aktivierend wirkt. Die tiefsten (edelsten) Potentialwerte wurden erhalten nach mehrstündigem Stehen in konz. Chromsäure, die höchsten aktiven nach kathodischer Behandlung in stark gekühlter KOH. Beim Liegen an der Luft werden die aktiven Metalle passiv, die stark passiven aber schwächer passiv, und ihr Potential nimmt einen Mittelwert an (Luftpotential). Scharfe mechanische Reinigung der Oberfläche wirkt aktivierend. Folgende Tabelle enthält die Luftpotentiale und die aktiven und passiven Maximalwerte; Fe, Ni, Co wurden in ihren normalen Sulfatlsgg. und nicht in KCl gemessen. Für die letzten drei Metalle sind die Maximalwerte durch kathodische, bezw. anodische Polarisation in destilliertem Wasser bei 60 Volt erhalten worden.

Metall	Luft-Potential	Maximales Potential aktiv	Maximales Potential passiv
Cr .	—0,24; —0,43; —0,36	+ 0,35	— 1,47
Mo .	— 0,54; —0,26	+ 0,46	—0,94
W .	—0,63; —0,25	+ 0,42	— 1,16
Nb .	—0,13; —0,44	+ 0,77	— 1,68
V .	—0,41	+ 0,46	—0,92
Ru .	—0,66	— 0,35	— 1,21
Fe .	—0,01	+ 0,38	—0,16
Ni .	—0,26	+ 0,32	—1,43
Co .	—0,24	+ 0,17	—1,02

Besondere Beachtung verdient es, daß die für Fe, Ni, Co gefundenen Potentiale weit höher liegen, als die bisher seit den Messungen von Neumann und Le Blanc in der Literatur aufgeführten. Nach Neumann sind die entsprechenden Zahlen + 0,093, — 0,019 und —0,022 Volt, also um mehrere Zehntel Volt zu klein. Da die Vf. durch mechanische Reinigung fast dieselben Werte erhielten, wie durch kathodische Polarisation, so können ihre Werte nicht durch den entladenen H_2 bedingt sein. Die Neumannschen Werte sind daher wahrscheinlich „Luftpotentiale“ und entsprechen nicht dem wahren Lsgs-druck der Metalle.

Zur theoretischen Erklärung ihrer Versuche nehmen die Vff. an, daß die Passivität unter allen Umständen durch den Sauerstoff der Oxydationsmittel oder der Luft bedingt sei. Durch eine Modifikation der Fredenhagenschen Theorie der Gasbeladungen kommen sie zu der Anschauung, daß der Sauerstoff sich in fester Lsg. im Metall befindet, und zwar in um so größerer Konz., je größer der Oxydationsdruck des passivierenden Agens ist. Das gemessene Potential ist dann das einer Metall-Sauerstofflegierung, d. h. an der

passiven Metallelektrode ist der Sauerstoff der elektromotorisch wirksame Bestandteil, er wird durch die heranwandernden Kationen reduziert, und die entgegengeschaltete Quecksilberelektrode gibt Hg-Ionen an die Lsg. ab. O. Sackur[1] bemerkt dazu, daß dann immer noch die Frage offen bleibt, warum trotz der Anwesenheit von Sauerstoff nicht das unedlere Metall Lsg-elektrode, d. h. positiv gegen die Quecksilberelektrode, bleibt. Denn im analogen Fall der Metalllegierungen ist stets der positive Bestandteil potentialbestimmend. Die Antwort hierauf ergebe sich aus der Passivitätstheorie Sackurs (S. 361) unter der Annahme, daß der Sauerstoff eine schützende Gasschicht an der Elektrode bildet. Wenn nämlich die Auflösung eines Metalles nicht auf direkter Ionenbildung, sondern auf der sekundären Rk. mit den entladenen Anionen — in den Versuchen von Muthmann und Frauenberger Cl — beruht, so muß sie bei Fernhaltung dieser letzteren durch Sauerstoff unterbleiben. Auf andere Weise erscheine es kaum möglich, die Passivität in Ggw. der sonst stets aktivierenden Chlorionen zu erklären.

M. Le Blanc und Mario G. Levi beschäftigten sich mit der Passivität des Nickels.[2] Nicklès[3] fand, daß Ni und Co in rauchender HNO_3 eine Passivität von kurzer Dauer erlangen; waren sie vorher bis zum Anlaufen erwärmt, so wurde die Passivität stabil, entstand dann auch schon in gewöhnlicher HNO_3. Hittorf[4] bestimmte die EMK einiger Ketten mit Ni als eine Elektrode. Schick fand in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit, daß Ni bei gewisser Stromdichte in Lsgg. von H_2SO_4, KCN und Na_2SO_4 inaktiv wird. Vff. untersuchten den Einfluß von Konz., Temp., Stromdichte in versch. Lsgg. auf die Passivierung von gewalztem Nickelblech mit 99 % Ni (einseitige Anodenfläche 12 qcm). Die Anode befand sich zwischen zwei 3 cm entfernten Kathoden, zwischen den Elektroden ein Diaphragma. Die Lsg. wurde neutral gehalten durch Zusätze und mit H_2 gerührt; die Strommenge wurde gemessen. Mit einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm war in einer 1,5proz. Lsg. von NaCl (2,1), $CuCl_2$ (1,1), $HgCl_2$ (7,7), KJ (3,2), KBr (2,9), ferner in 2 n. KCN (1,0) und n. H_2SO_4 (0,5) der Elektrodenverlust 100 %. Die hinter den Formeln stehenden Zahlen bedeuten die EMK in Volt. Dieselbe Stromdichte gab bei 1,5proz. Lsgg. von $NaClO_3$ (4,2), $NaNO_3$ (3,14), $Ba(NO_3)_2$ (4,5), $Cu(NO_3)_2$ (2,7), Na_2SO_4 (3,6), $(NH_4)_2SO_4$ (3,2), $MgSO_4$ (3,8), $NiSO_4$ (3,6), Na_2CO_3 (3,8), KOH (2,15) und $(NH_4)_2(CO_2)_2$ (2,8)

1) Z. Elch. **10**. 929.

2) Boltzmann-Festschrift 183 bis 195.

3) C. r. **37**. 284 (1853).

4) Z. physik. Chem. **34**. 386; Jahrb. **7**. 194.

Elektrodenverluste zwischen 0 und 8 %; bei $NaCH_3COO$ schwankte der Elektrodenverlust bei versch. Stromdichten zwischen 40 und 60 %. Ni geht also in cyan- und halogenhaltiger Lsg. und in H_2SO_4 quantitativ in Lsg., bei allen anderen außer Acetat bleibt es ungelöst; bei Acetat hängt die Ausbeute von der Vorbehandlung der Elektrode ab; z. B. ist sie an glatter, polierter Elektrode 0 %, nach Glühen in H_2, Stehen an der Luft, überhaupt nachdem sie sich selbst überlassen ist, ebenfalls 0 %, steigt aber durch Behandlung mit NaCl auf 60 %. Die Passivitätserscheinungen sind stets unabhängig von der Natur des Kations, wie auch Ni aus $CuSO_4$ oder $AgNO_3$ kein Cu oder Ag ausfällt. Nur $H^{\cdot}$ beeinflußt die Passivität, denn in H_2SO_4 ist Ni aktiv, in Sulfaten passiv. Erhöhung der Temp. auf 80° bringt das Ni in allen Elektrolyten zur Lsg., nur nicht in KOH, wo es auch bei 80° passiv bleibt. In Sulfatlsgg. entstand leicht ein schwarzer Niederschlag, vielleicht Nickelperoxyd. Erhöhung der Stromdichte erzeugt in KCN, H_2SO_4 und Na_2SO_4 eine Abnahme der Auflsg., z. B. in n. H_2SO_4 ohne Diaphragma:

Stromdichte . . .	1,0	1,88	2,8	3,3	3,7	5,4	7,4	8,7
% Ni gelöst . . .	100	100	99	88	69	12	4,5	3,5
Klemmenspannung	0,5	0,9	1,0	zuerst ca. 1, nach einigen Minuten unter plötzlicher O_2-Entw. steigend auf ca. 2,5			2,6	2,7

In Na_2SO_4 ist der Einfluß der Konz. unmerklich.

Vff. versuchten dann gemischte Elektrolyte. Ist die Passivität durch einen anodischen Niederschlag verursacht, so ist anzunehmen, daß das Metall sich bei Zusatz von einer großen Menge eines Elektrolyten, in dem es an sich nicht passiv wird, löst, daß aber in der Lsg. ein Niederschlag entsteht, ebenso wie z. B. nach dem Verfahren von Luckow von der Pb-Anode ein Niederschlag von Chromgelb abrollt, die Anode aber blank bleibt, wenn der Elektrolyt $Na_2CrO_4 + NaClO_3$ enthält, während die Auflsg. in reiner Na_2CrO_4 wegen der sich bildenden Decke unterbleibt, das Pb also scheinbar passiv wird. Mischungen von $NaCl + Na_2CO_3$ und $NaCl + KOH$ geben einen von der Elektrode abrollenden Niederschlag von $NiCO_3$ bezw. $Ni(OH)_2$, bei den Mischungen von $NaCl + Na_2SO_4$, $NaCl + NaNO_3$, $KBr + NaNO_3$, $NaCl + NaClO_3$, $Na_2SO_4 + (NH_4)_2(CO_2)_2$ jedoch löste sich das Ni auf, ohne daß ein Niederschlag entstand. Jedenfalls ist also eine schützende Schicht nicht die Ursache der Passivität. Vff. suchen die Passivität durch eine Verzögerung der Gschw. der Ionenbildung zu erklären. Übrigens ist die Zus. der Mischung von Einfluß; denn in einer 1,5proz. Lsg., deren Salzgehalt aus 95 % Na_2SO_4 und 5 % NaCl besteht, geht Ni quantitativ in Lsg., bei 98,6 % Na_2SO_4 und 1,4 %

NaCl aber nur zu 10%. Zusatz von Zucker zu NaCl-Lsg. bei Zimmertemp. und zu Na_2SO_4 bei Zimmertemp. und 80° ließ keinen Einfluß erkennen, ebensowenig Aceton. Bei Zusatz von Harnstoff zu Na_2SO_4 ergab sich 26% Auflsg., vielleicht infolge von Zersprodukten des Harnstoffs.

Bekanntlich hat das Vanadin in vielen Beziehungen große Ähnlichkeit mit dem Cr, besonders in seinen niederen Oxydationsstufen, während es in seinen höheren Oxydationsstufen mehr dem P und As ähnelt. L. Marino (Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins[1]) hat deshalb versucht, ob V sich in bezug auf Passivität dem Cr anschließt. Das von ihm untersuchte V enthielt etwa 90% V, 8,66% C und 1,6% sonstige Verunreinigungen. Das V löst sich leicht in HNO_3 und $HClO_4$, langsam in verd. HNO_3 und sehr heftig in konz. HNO_3 über 1,35 spez. Gew. Mit $HClO_3$ und anderen sauerstoffreichen Säuren wie $HClO_4$, $HBrO_3$, HJO_3 und $H_2S_2O_8$ bildet sich stets Vanadinsäure, mit den beiden ersten in der Kälte, mit den anderen nach gelinder Erwärmung. Auch die Salze dieser Säuren greifen das V mehr oder weniger leicht an. Bei höherer Temp. in den Lsgg. der Alkali- und Erdalkalichloride, -bromide, -jodide, -sulfate, -acetate und -oxalate bleibt das V unverändert. In neutralen Salzlsgg. leicht reduzierbarer Metalle tritt Reduktion ein, z. B. wird $Hg^{\cdot\cdot}$ zu $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert, aus $AuCl_3$ scheidet sich Au ab, aus $AgNO_3$ Ag usw. Benutzt man aber das V als Anode in einer der indiff. Verbb., so löst es sich zu einer mittleren Oxydationsstufe auf. Vf. brachte das Metall in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, in welches oben einige Löcher gebohrt waren (der Zweck ist, daß von den mechanisch losgelösten Teilchen nichts verloren geht), stellte dies als Anode in ein U-Rohr, elektrolysierte, bestimmte die Gewichtsabnahme der Anode, das in Lsg. gegangene V und die Strommenge durch ein Ag-Voltameter. Bei den Salzen HCl, H_2SO_4, HNO_3, K_2SO_4, KCl, KBr, KCN, $C_2O_4H_2$, KJ, KCNS löst sich das V vierwertig auf; zwar ist der Verlust meist etwas größer, aber das rührt davon her, daß die von dem Metall eingeschlossene Kohle zu CO_2, CO oder Mellogen oxydiert wird. Trägt man diesem Verlust Rechnung, so bekommt man in ziemlich guter Übereinstimmung Zahlen, die die vierwertige Auflösung beweisen. Die Lsg. nimmt im Verlauf der Elektrolyse eine grünliche Färbung an; es rührt dies aber nicht von etwa gebildetem Sesquioxyd her, sondern die Farbe ist vermutlich eine Mischfarbe zwischen dem

1) Z. anorg. Chem. 39. 152 bis 169.

Braun der gelösten Kohle und dem Blau des gebildeten Bioxydsalzes. Konz. und Temp. haben keinen Einfluß auf die Wertigkeit, mit der das Metall in Lsg. geht. Versuche mit geschmolzenem Elektrolyten gaben wenig gute Resultate, weil das Metall zerbröckelt, doch weist die Bildung von VCl_4 darauf hin, daß auch hier die Auflösung vierwertig ist. Benutzt man als Elektrolyt dagegen KOH, so findet, auch wiederum unabhängig von Konz. und Temp., eine fünfwertige Auflösung statt.

Vf. hat, um die Analogie mit dem Cr zu erweisen, Elemente von dem Typus

$$V \mid MX \mid NaNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$$

gemessen, in welchen X = Cl, Br, J, SO_4, NO_3 oder OH, M = Na, K oder H war. Das Element zeigt eine sehr gute Konstanz. Folgende Tabelle enthält einige Zahlen, die mit zwei versch. Proben I und II des Metalls gewonnen wurden:

n-MX	E = Volt		Potentiale des Vanadins	
	I	II	I	II
KCl	0,76	0,74	— 0,29	— 0,31
KBr	0,78	0,74	— 0,27	— 0,31
KJ	0,70	0,66	— 0,35	— 0,39
KNO_3	0,67	0,59	— 0,38	— 0,46
K_2SO_4	0,72	0,63	— 0,33	— 0,42
H_2SO_4	0,58	0,50	— 0,47	— 0,55
HCl	0,56	0,53	— 0,49	— 0,52
HNO_3	0,55	0,51	— 0,50	— 0,54
$C_2H_3O_2Na$	0,73	—	— 0,32	—
KOH	1,24	1,28	+ 0,19	+ 0,23
NaOH	1,24	1,27	+ 0,19	+ 0,22

Die Probe I entstammte der Mitte eines größeren Stückes, II war von der Außenseite abgeschlagen. Zur Berechnung der Potentiale wurde für Silber — 1,055 angenommen. Man sieht, daß bei den verschiedenen Elektrolyten kein großer Unterschied ist, nur das Potential in Alkalihydroxyden weicht erheblich ab. Dieselben Unterschiede zwischen den sauren und den alkalischen Lsgg. werden beobachtet, wenn das V mit Pt, das in konz. Chromsäurelsg. getaucht ist, kombiniert wird. Die galvanischen Kombinationen nach dem Typus $V \mid KCl \mid CrO_4H_2 \mid Pt$, in welchem KCl durch n. Lsgg. von KBr, KJ, KNO_3, K_3FeCy_6, $C_2H_3O_2Na$ ersetzt werden kann, geben Werte zwischen 1,25 bis 1,37 Volt, während die Werte für die alkalischen Lsgg. um 2 Volt herum schwanken. In allen diesen Fällen konnte niemals eine Passivität des V bemerkt werden, es verhielt sich

allemal vollständig indifferent gegenüber etwaiger Behandlung mit Strom (vgl. jedoch Muthmann, S. 363). Das elektromotorische Verhalten des V zeigt also mit demjenigen des Cr gar keine Analogie, sondern die von Roscoe in seinen Untersuchungen bewiesene Analogie mit As und P tritt auch hier deutlich hervor. Während das V auf chem. Wege vier versch. Verb-typen liefern kann VX_2, VX_3, VX_4, VX_5, kann es auf elch. Wege nur die beiden Typen VX_4 und VX_5 geben. Das stimmt mit der Beobachtung, daß die beiden Verb-typen VX_2 und VX_3 sehr unbeständig sind.

W. A. Hollis bestimmte die Beziehung von Passivität von Metallen zu Zeit und Temperatur.[1] Beobachtungen an Fe, Ni, Cu und Co lehren, daß ihr passives Verhalten gegen rauchende HNO_3 einen relativen Zustand darstellt, der von der Struktur der Metalle, der Zeit und der Temp. abhängt. Jedes Metall besitzt einen kritischen Temp-punkt, oberhalb dessen die Passivität schwindet; der Übergang ist im allgemeinen plötzlich. Der kritische Punkt liegt beim Fe nahe bei 100°, beim Co bei 10°, beim Ni bei etwa 80° und beim Cu etwas über 10°. Verschiedene Proben desselben Metalls verhalten sich etwas abweichend. Passiv nennt der Vf. ein Metall, wenn es mit rauchender Salpetersäure während 10 Sekunden keine sichtbare Auflösung zeigt. Unter dem kritischen Punkt liegt eine Temp-zone von 10°, wo dasselbe Metall je nach den äußeren Umständen passiv ist oder nicht. Wenn man Fe in HNO_3 auf 90° erwärmt, so bleibt es passiv, wenn man dagegen beide vor dem Zusammenbringen erwärmt, so bekommt man schon bei 75° lebhafte Gasentw. Auch die Reinheit des Metalls ist von Einfluß auf die Lage der kritischen Temp.

Das Reflexionsvermögen von passivem Eisen haben W. J. Müller und J. Königsberger[2] nach einer von letzterem angegebenen Methode[3] gemessen. Nach den Versuchen von Michéli[4] hat aktives Fe das Reflexionsvermögen 59,5 %, das in HNO_3 passivierte 57,0 %, während Drude für ersteres 62,0 % fand. Die Methode von Michéli ist schon deshalb ungenau, weil in HNO_3, welches Fe auflöst, die Oberfläche nicht intakt bleibt. Vff. verbanden zwei durch eine Glimmerschicht getrennte, sorgfältig polierte Eisenplatten mit einer Stromquelle, maßen das Verhältnis der Reflexion beider Spiegel, polarisierten die eine in NaOH bis zur Passivität, unterbrachen darauf den Strom und beobachteten fortwährend die Reflexion.

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 462 bis 465; Chem. Centr. **75**. (2) 818.
2) Physik. Z. **5**. 413 bis 414. 3) Ib. **4**. 345 u. 494.
4) Arch. Soc. phys. nat. Genève (4) **10**. 122 (1900).

Das Reflexionsvermögen wurde innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode, 0,2 %, nicht durch die Passivierung geändert. Wenn also eine Oxydhaut die Ursache der Passivität ist, so ist sie jedenfalls dünner als $^1/_{10}\,\lambda$.

Hiergegen wendet sich A. L. Bernoulli in einer Veröffentlichung Über die Verwendbarkeit der Methode von Königsberger zur optischen Untersuchung passiver Metallspiegel.[1] Die von Jannin ersonnene, von Quincke und Drude verbesserte und von Michéli gewählte Methode benutzt monochromatisches, unter 45° Azimut gegen die Fläche, deren Reflexion gemessen werden soll, linear polarisiertes Licht. Entweder wird Phasendifferenz und Hauptazimut oder Haupteinfallswinkel und Hauptazimut gemessen, aber die Anwendung ist weder für polychromatisches noch auch nicht linear polarisiertes Licht anwendbar. Müller und Königsberger benutzten aber weißes, also polychromatisches Licht, und bestimmten die Änderung des totalen Reflexionsvermögens, verzichteten also auf die Bestimmung der optischen Konstt. für eine bestimmte Wellenlänge, konnten also nicht die Änderung von physik. definierten optischen Konstt. messen. Die Methode von Königsberger gestattet nur die Konstatierung einer Schicht, aber ob die Änderung der Absorption des weißen Lichtes durch eine Deckschicht bewirkt wird, ob diese durchsichtig oder undurchsichtig ist, oder ob nur die durch eine Korrosion der Oberfläche entstehenden Beugungserscheinungen die Änderung bewirken, kann sie nicht angeben. Ferner kann eine erheblich dicke Oberflächenschicht vorhanden sein, die nach der Methode von Königsberger nicht gefunden werden kann. Denn die Formeln für das Verhältnis der Intensität der reflektierten zur einfallenden Komponente des Lichtes bleiben nach Voigt und Drude richtig, wenn statt der absoluten Werte der beiden gemessenen optischen Konstt. beliebige, durch Oberflächenschichten modifizierte Wertpaare der Konstt. eingeführt werden.

Hierauf erwidern W. J. Müller und J. Königsberger[2] (Über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen), daß die Anwendung linear polarisierten Lichtes bei der angewandten senkrechten Incidenz für die isotropen Metalle gleichgültig ist, daß sie ferner nicht mit weißem Licht, sondern mit Licht von $\lambda = 589$ und 650 $\mu\mu$ gemessen haben. Im Gegensatz zu Bernoulli sind Vff. der Ansicht, daß sich ihre Methode wohl zur Feststellung von Oberflächenschichten eignet, und begründen diese Ansicht.

---

1) Physik. Z. 5. 603 bis 604. 2) Ib. 5. 797 bis 798.

A. L. Bernoulli bestimmte in einer anderen Arbeit über optische Reflexionskonstante und elektromotorischen Zustand beim Chrom[1] nach derselben Methode, die Michéli anwandte, beim Chrom Haupteinfallswinkel H und Hauptazimut A. Michéli hatte für Eisen gefunden:

	H	A
Eisen aktiv . . .	74° 42′	27° 50′
Eisen passiv . . .	69° 20′	28° 54′

Beim in HNO_3 passivierten Cr hatte Michéli keine Änderung gefunden. Vf. passivierte durch Liegenlassen an der Luft oder durch Kochen in einer Lsg. von Chinon in Benzol. Die optischen Konstt. und die EMK gegen Pt in NH_4NO_3 wurden bestimmt, erstere auf 1 bis 2° sicher, letztere auf $^1/_{50}$ Volt.

Zustand	Änderndes Agens	EMK	Änderung der EMK	H	A
passiv	Luft	+ 0,055		71° 23′	34° 37′
aktiv	NaCl	+ 0,246	+ 0,191	78° 24′	31° 50′
passiv	Chinonlsg.	— 0,015	— 0,261	68° 48′	36° 03′
aktiv	NaCl	+ 0,285	+ 0,300	75° 38′	32° 43′
passiv	Luft	+ 0,020	— 0,265	73° 29′	36° 42′

Weitere Wiederholungen gaben Änderungen von derselben Größenordnung, so daß danach eine wohl nachweisbare Deckschicht beim passiven Chrom vorhanden wäre. Das Kleinerwerden der Konstt. liegt daran, daß Cr allmählich korrodiert wird. Vf. passivierte dann mit HNO_3 und fand die Beobachtung Michélis bestätigt. Die EMK des Cr wird aber dadurch sehr viel negativer als das mit Luft passivierte, wie in folgender Tabelle zu sehen ist.

Zustand	Änderndes Agens	EMK	Änderung der EMK	H	A
aktiv	NaCl	+ 0,416		78° 09′	28° 49′
passiv	HNO_3	— 0,494	— 0,910	78° 20′	30° 44′
aktiv	Nachpolar.	+ 0,162	+ 0,656	76° 53′	30° 20′
passiv	HNO_3	— 0,427	— 0,589	73° 49′	32° 22′
aktiv	NaCl	+ 0,243	+ 0,670	79° 07′	29° 16′
passiv	HNO_3	— 0,466	— 0,709	78° 50′	31° 11′

Die EMK des mit HNO_3 passivierten Cr gegen Pt ist so groß, daß Vf. sie nicht der Umwandlung des Cr in eine edle Modifikation glaubt zuschreiben zu können. Er glaubt, daß Absorption von O_2 oder Stickstoffoxyden durch das Cr die Ursache ist, da Ferée[2]

1) Physik. Z. 5. 632 bis 634. 2) C. r. 71. 822 (1895).

nachgewiesen hat, daß Cr gierig große Mengen dieser Gase absorbiert. Zum Nachweis wuschen sie mit HNO_3 passivierte Cr-Stückchen so lange mit Wasser, bis dies keine Rk. von Stickstoffoxyden mehr gab, fanden aber dann, wenn sie sie weitere 12 Std. unter Wasser stehen ließen, daß doch noch Stickstoffoxyde aus den Poren des Cr ausdiffundiert waren; aktive Cr-Stückchen zeigten diese Erscheinung nicht. Eine Gasschicht kann nur das Hauptazimut, nicht den Haupteinfallswinkel ändern, es müssen hier die Stickstoffoxyde eine Rolle spielen. Beim mit Chinonlsg. oder Luft passivierten Cr liegt die Sache anders, hier ist eine Deckschicht vorhanden. Vf. glaubt, daß dieselbe aus Chromichromat, $(Cr_2O_3)_2CrO_3$, besteht.

W. J. Müller und J. Königsberger erwidern darauf, daß die letzte Annahme sich nicht mit dem Faradayschen Gesetz vertragen würde, da nach Hittorf passives Chrom quantitativ als Chromation in Lsg. geht.

Potentiale der Halogene und von Gasen. — Patten und Mott[1] haben die Einzelpotentiale der Halogene berechnet und gefunden: F = — 2,53, Cl = — 2,00, Br = — 1,53, J = — 0,87, bezogen auf Kalomelelektrode = — 0,56; dieselben sind merklich abweichend von den richtigen Zahlen. William Roy Mott benutzt nun in einer neuen Arbeit Einzelpotentiale der Halogenelemente[2] diese Werte, um aus ihnen und den aus der Wärmetönung berechneten Zers-spannungen von Haloidsalzen die Einzelpotentiale der Metalle zu berechnen. Natürlich erhält er vollkommen andere Werte, als die von Neumann experimentell gefundenen, mit denen er sie vergleicht. Vf. zeichnet eine Figur, die die Additivität der Potentiale zeigt, die natürlich für die Richtigkeit seiner subtraktiv gewonnenen Zahlen nicht beweisend ist, aber sich auch für die richtigen Werte als praktisch erweisen dürfte. Die Einzelpotentiale der Elemente sind auf der Ordinate, die Zers-spannungen auf der Abszisse abgetragen. Von den Punkten für die Halogene zeichnet er unter 45° Linien aufwärts. Errichtet man in dem Punkte der Zersspannung eines Salzes eine Ordinate, so schneidet diese die schräge Linie des betr. Haloides in einem Punkt, dessen Ordinate das Potential des Metalles ist. Wir geben nebenstehend die Zeichnung (Fig. 60) wieder, aber mit den uns richtiger erscheinenden Potentialwerten von Wilsmore (für $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$). — Vf. sucht nun seine hohen Werte für die Halogene zu begründen. Der Wert von Abegg und Immer-

1) Elch Ind. 1. 450. 2) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 73; Elch. Ind. 2. 177.

wahr[1] für F = — 1,98 sei zu niedrig, da diese zu langsam gemessen, und dadurch das Ozonpotential erhalten hätten. Man müsse mit sehr hoher Stromdichte messen. Vf. findet für das anodische Entladungspotential von KF den Wert —2,53, und für die Zersspannung des KF 3,3 Volt. Der bisher angenommene Wert für Cl = — 1,7 ist nach Vff. Ansicht deshalb zu klein, weil man das HClO gemessen habe. Vf. findet nun auch durch Aufnahme der Anodenpotentialkurven die berechneten Werte, doch gehört eine große Voreingenommenheit dazu, aus seinen Kurven die gewünschten Werte herzuleiten. Die für fast unlsl. Salze berechneten Zersspannungen finden Vff. erheblich kleiner als die aus thermischen Daten berechneten, wegen des hohen Wertes der Lsg-wärme: für letzten finden sie z. B. für HJ + 1,04 Volt, für AgJ — 0,81 Volt, für AgF + 0,114 Volt. Die Lsg-wärmen sind um so weniger negativ, je größer das Atomgewicht des Metalles ist, und um so unlsl. ist auch das Salz. Bei Alkali- und Erdalkalihaloiden wachsen Lsl. und Lsg-wärme bekanntlich mit steigendem Atomgewicht des Halogens. Vf. findet Beziehungen zum periodischen System. Auch die Modifikation des festen Salzes müsse man in Betracht ziehen, z. B. sei bei AgJ die Zers-spannung um 0,33 Volt versch., je nachdem, ob es amorph oder kristallinisch sei. In der Diskussion weist R. Gahl den Vf. darauf hin, daß die Zers-spannung des festen Salzes und der gesättigten Lsg. gleich sein müssen. Der Hauptfehler des Vf. liegt darin, daß er statt der Helmholtzschen Gleichung die Thomsonsche Regel benutzt hat. Vf. würde durch Anwendung der Nernstschen Formel weiter gekommen sein. — W. R. Mott erwidert, daß die Nernstsche Formel als allgemeines Gesetz unbrauchbar sei, weil Kahlenberg nach-

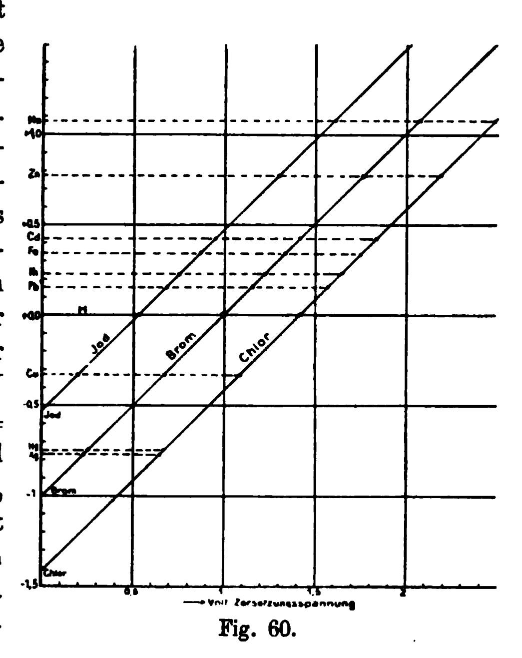


Fig. 60.

1) Z. physik. Chem. 32. 142; Jahrb. 7. 109.

gewiesen habe, daß die Lsg-tension der Metalle in den versch. Lsg-mitteln versch. sei. (Mott macht hier, wie in seiner Arbeit selbst, den unbegreiflichen Fehler, daß er die Ionenkonz. ganz unberücksichtigt läßt.) Aus Jahns Versuchen leitet Mott die gewagte Behauptung ab, daß der Entropiefaktor zu vernachlässigen sei.

. Die Potentiale der Chlor- und Jodelektrode kennen wir ziemlich genau, nicht das der Bromelektrode. In einer mit Cl_2 von Atmosphärendruck gesättigten Lsg. von normaler Cl'-Konz. ist das Potential des $Cl_2 = -1{,}366$; das ergibt für eine Lsg., die auch in bezug auf Cl_2 normal ist, $-1{,}390$. Für Jod sind die entsprechenden Zahlen $-0{,}56$ und $-0{,}663$. Sind die Konzz. von Halogenmolekül und -ion $[X_2]$ resp. $[X']$, so gehorcht das Potential der Halogenelektrode der Formel

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln K \frac{[X_2]}{[X']^2}.$$

K ist eine Konst. und bedeutet, daß für $[X_2] = [X'] = 1$ das Potential $-\varepsilon_0 = \frac{RT}{2F} \ln K$ wird (für Cl_2 resp. $J_2 = -1{,}390$ resp. $-0{,}663$). Um die bei Lsgg., die an X_2 gesättigt sind, gefundenen Potentiale der Halogene auf die Konz. $X_2 = 1$ umzurechnen, muß man die Lsl. des Halogens kennen. Um die Zahlen für Brom zu erhalten, bestimmte Felix Boericke in einer Arbeit Über das elektromotorische Verhalten des Broms und das Anodenpotential bei der Elektrolyse neutraler Bromkalilösungen[1] die Lsl. des Br_2 in Lsg. von KBr und HBr und die Potentiale von Br_2 in diesen Lsgg. Einfache Lsl-versuche ergaben, daß in einer n.KBr-Lsg sich 17,5 % Br bei 17° löst, in einer 0,1 n. KBr-Lsg. 4,8 %. Die Sättigungskonz. ist versch., je nachdem, ob man flüssiges Brom oder Bromhydrat als Bodenkörper hat. Vf. gibt darüber genauere Zahlen und erörtert dieselben. Die Lsll. der drei Halogene in Wasser bei 25° in Mol/Liter sind

$$Cl_2 = 0{,}064 \qquad Br_2 = 0{,}2125 \qquad J_2 = 0{,}001338.$$

Die Lsl. des Br_2 ist also scheinbar am größten (nach Ansicht des Ref. rührt diese in das periodische System nicht passende Reihenfolge daher, daß sich einfache Lsl., die beim Jod, und Hydrolyse, die beim Cl_2 am größten ist, überlagern). Vf. bespricht noch die Konstitution der Bromkalilsgg. Zweifellos existieren auch außer den KBr_3 noch KBr_5 und vielleicht KBr_7. Sind die KBr-Lsgg. an Br_2 nicht gesättigt, so dürfte vorzugsweise nur KBr_3 entstehen.

1) Diss. Dresden 1904; Z. Elch. **11.** 57 bis 89 (1905).

Für die Potentialmessungen wurden 25 % Ir enthaltende Pt-Elektroden benutzt, weil reines Pt angegriffen wird. Die Elektroden, in Lsgg. von versch. KBr und Br_2-Konz. tauchend, wurden gegen Normalelektroden gemessen. Die Potentiale der Bromelektroden stellten sich schnell und außerordentlich konst. ein. Leider können wir die zahlreichen Zahlenwerte hier nicht wiedergeben. Aus diesen gemessenen Zahlen ε kann man nun nach der obigen Formel

$$-\varepsilon - 0{,}0298 \log [Br_2] + 0{,}0298 \log [Br']^2 = 0{,}0298 \log K = \varepsilon_0,$$

den Wert für das elektrolytische Potential des Br_2 bei den Konzz. $[Br'] = [Br_2] = 1$ berechnen, wenn man die Konzz. $[Br_2]$ und $[Br']$ in der gemessenen Lsg. kennt. In konz. Lsgg. sind die Konzz. wegen des entstehenden KBr_5 nicht zu ermitteln. Für verd. Lsgg., in denen das Bromid überwiegt, kann man annehmen, daß nur das Gleichgewicht $KBr + Br_2 \rightleftarrows KBr_3$ herrscht, welches bei 25° nach Jakowkin die Konst. $\frac{[Br_2]\,[KBr]}{[KBr_3]} = K_1 = 0{,}063$ hat. Daraus und aus der Titrierung des Gesamtbroms erhält man die Konz. des unverbundenen Br_2. Unter der weiteren Annahme, daß KBr und KBr_3 gleichen Diss-grad haben, und daß dieser sich aus der Leitf. der Salze richtig ergibt, erhält man für ε_0 den Mittelwert $= -1{,}098$. Die elektrolytischen Potentiale der drei Halogene sind also bei 25°:

	Jod	Brom	Chlor
$-0{,}0298 \log K =$	0,663	1,098	1,390

Über den dritten Teil der Arbeit, der die KBr-Elektrolyse behandelt, berichten wir im Kapitel Elektrolyse.

In einer Arbeit über Gleichgewichte zwischen Silbersalzen[1] berechnet Richard Lucas das Potential der Schwefelelektrode. Aus dem Potential einer Ag-Elektrode in einer Lsg. von Ag_2SN in NaHS ergibt sich nach Bernfeld[2]

$$\text{das Lsl-produkt des AgS} = [Ag^{\cdot}]^2 \cdot [S''] = 17{,}9 \cdot 10^{-49},$$
$$\text{Lsl. des } Ag_2S \text{ in Wasser} = 12{,}1 \cdot 10^{-17}.$$

Vf. bestimmte die Lsl. von AgS in KCN und berechnet daraus

$$\text{Lsl. des } Ag_2S \text{ in Wasser} = 1{,}66 \cdot 10^{-17}.$$

Mit Hilfe dieser Lsl. kann man schätzungsweise das elektrolytische Potential des S bestimmen, wenn man annimmt, daß Bildungsenergie und Bildungswärme proportional sind. Man erhält für

$$\text{das Potential des S} = -0{,}6276, \text{ für } H_2 \rightarrow H = 0.$$

1) Z. anorg. Chem. **41**. 193 bis 216.

2) Z. physik. Chem. **25**. 68 (1898); Jahrb. **5**. 120.

Nach Küster und Hommel[1] hat eine Pt-Elektrode in n. Na_2S-Lsg. gegen die Kalomelelektrode eine Spannung von 0,799. Die S-Konz. berechnet sich zu 0,1, wenn der Diss-grad der n. Na_2S-Lsg. zu 0,75 angenommen wird. Daraus folgt — 0,545 Volt und als Mittelwert dürfte

das elektrolytische Potential des Schwefels = — 0,59 Volt

der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

Stephan Jahn bestimmte das Potential des Ozons[2], und zwar zunächst das Gleichgewicht zwischen O_3 und HCl. O_3 entw. aus HCl Chlor bis zu einem Gleichgewicht. Bei diesem müssen die Potentiale von Cl_2 und O_3 gleich sein. Die EMK = E einer Kette $O_3 + O_2$ | HCl | H_2 muß unabhängig sein von der $H^{\cdot}$-Konz. der Lsg., wie Gräfenberg[3], Luther und Inglis[4] bestätigten, bei gegebenem Druck von O_2, H_2 und O_3. Die Kette Cl_2 | HCl | H_2 bei konst. H_2-Druck hängt von der $H^{\cdot}$- und Cl'-Konz. und vom Cl_2-Druck p ab nach der Formel

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{[Cl']^2 [H^{\cdot}]^2}.$$

Bei gegebenem Ozondruck ist dann unabhängig von der Vorstellung über den Rk-mechanismus $E = \varepsilon$. ε_0 ist die EMK bei den Drucken $[Cl_2] = [H_2] = 1$ Atm. und den Konzz. $[H^{\cdot}] = [Cl'] = 1$. Luftstrom von konst. O_3-Gehalt wird Cl_2 in einem von der jeweiligen $H^{\cdot}$- und Cl'-Konz. abhängigen Partialdruck mit sich führen, wenn sich das Gleichgewicht in der Lsg. schnell genug einstellt, was Vf. durch kolloidales Pt erreichte. Luft mit 7 % O_3 strömte durch die in einem Leitfgefäß befindliche HCl-Lsg. (18°), deren Leitf-abnahme den Verlauf der Rk. anzeigt. Aus der Abnahme läßt sich unter Berücksichtigung der HClO-Bildung aus dem Cl_2 und H_2O die in der Zeiteinheit ausgetriebene Cl_2-Menge berechnen. Zwar entsteht in der Lsg. auch Chlorsäure, aber nur in einer kleinen, das Potential nicht beeinflussenden Menge. Der bei den Versuchen erreichte Maximalwert des Ozonpotentials, berechnet nach obiger Formel, liegt bei 1,544 Volt gegen die H_2-Elektrode in derselben Lsg., in vollkommener Übereinstimmung mit Gräfenberg[5], der durch elektrische Potentialmessungen 1,54 fand. Die chem. und elektrische Potentialbestimmung

1) Z. Elch. 8. 498; Jahrb. 9. 263.
2) Z. anorg. Chem. 42. 203 bis 212.
3) Z. Elch. 8. 297 (1902); Jahrb. 9. 287.
4) Z. physik. Chem. 43. 203 (1903); Jahrb. 9. 289 u. 10. 396.
5) Z. Elch. 8. 299 (1902); Jahrb. 9. 287.

führt also genau zu gleichen Werten. Als Nebenresultat ergibt sich noch, daß Cl_2 am Pt keine merkliche Überspannung haben kann.

Th. **Wulf** bestimmte den **Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden.**[1] Nach der thermodynamischen Theorie der Stromerzeugung ist die Absch-spannung von Gasen, also auch die elektromotorische Wirksamkeit derselben abhängig von ihrem Druck, und zwar berechnet sich für eine Zehnerpotenz Druckzunahme oder -abnahme eine Spannungsänderung von $\frac{0,0577}{n}$ Volt, wo n die Wertigkeit des Gases ist. Für H_2 und Cl_2 ist $n = 2$, und so oft der Druck verzehnfacht wird, beträgt also die Spannungszunahme 0,0288 bei 18°. Für O_2 $(n = 4)$ ist die Spannungsänderung nur $^1/_2$ so groß. Vf. hat in einem geeigneten App. zunächst die Zers-spannung des H bei versch. Drucken gemessen. Eine Platinspitze, in eine Kapillare eingeschmolzen, bildet den oberen Verschluß des Gefäßes A, gegen dieses durch einen kurzen Gummischlauch abgedichtet. Die andere Elektrode ist Hg mit dem entsprechenden Hg-Salz überschichtet (Fig. 61). Der untere Raum der Druckbombe ist ebenfalls mit Hg beschickt, darüber steht Öl. Die Zuleitung geschieht durch das zur Druckpumpe führende Rohr und die Bombe. Für verminderten Druck wurde ein Barometerrohr benutzt, dessen oberes Ende so eingerichtet war, wie der obere Teil des Gefäßes A in Fig. 61. Durch Heben und Senken des unteren Hg-Niveaus des Barometers konnte darin der Druck geändert werden. Bei einer Druckerhöhung von 1000 Atm. müßte die Verschiebung des Zer-spannungspunktes 0,0864 Volt betragen. Am platinierten Pt betrug die Absch-spannung des H_2 gegenüber einer Merkurosulfatelektrode bei 1 Atm. = 0,717, bei 800 Atm. = 0,718. Eine andere Beobachtungsreihe ergab für 1 Atm. = 0,7515, für 1000 Atm. = 0,752. Absch. von Chlorgas bei 1 Atm. = 1,034, bei 500 Atm. = 1,032 und bei 800 Atm. = 1,030. Sauerstoff an blankem Pt, bei 1 Atm. = 0,722, bei 800 Atm. = 0,721, bei 0,013 Atm. = 0,720 Volt.

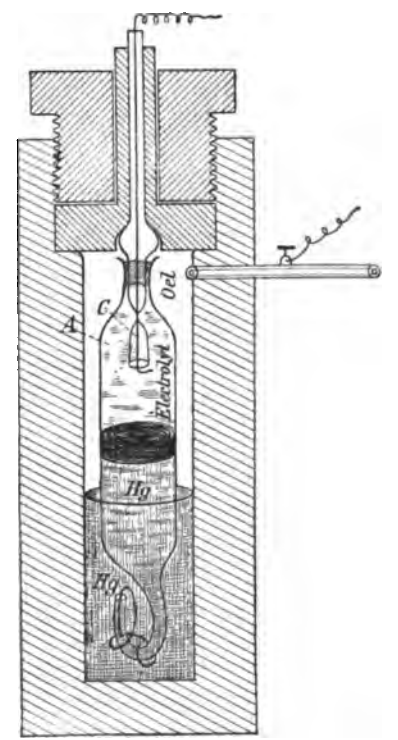


Fig. 61.

1) Z. physik. Chem. 48. 87 bis 96.

Um zu sehen, ob die Überspannung in irgend einer Weise von Einfluß ist, wurde an Nickelelektrode gemessen, und es ergab sich für O_2 bei 0,01 Atm. = 0,432 Volt, bei 1 Atm. = 0,4315.

Es ist demnach als sicher bewiesen, daß die galvanometrisch beobachteten Knickpunkte für die Absch. der Gase H_2, Cl_2 und O_2 sich durch Druck auf den Elektrolyten nicht nach der Helmholtzschen Formel ändern. Beachtet man aber die bekannte Tatsache, daß bei diesen Zers-punkten niemals Gasentw. beobachtet worden ist, so ist das Resultat nicht befremdend gemäß dem Satz, daß der Druck nur auf die freie Energie solcher Rkk. von Einfluß ist, die mit starker Vol-änderung verlaufen. Die weiteren Messungen wurden deshalb angestellt bei einem Potential, bei welchem Bläschenbildung stattfindet. Die Zers-spannungsmessungen versagten wegen der Unhaltbarkeit der Gefäße. Deshalb wurden in demselben App., der auch dafür eine Vorrichtung trug, die EMK von Gaselektroden gemessen. Zwei Beobachtungsreihen ergaben zwischen 1 bis 700 Atm. Druck für eine Zehnerpotenz Druckänderung eine EMK-Änderung von 0,02875 in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie. Da sich mit Druckänderung der Zers-punkt nicht ändert, der Bläschenpunkt aber wohl, so muß man auch bei solchen Gasen eine Trennung dieser beiden typischen Punkte erreichen können, bei denen dies bisher nicht erreicht ist. Bei Wasserstoff war dies möglich. Interessant ist, daß auch bei Metallen, die eine erhebliche Überspannung zeigen, der Druck ohne Einfluß ist; diese Überspannung ist also nicht auf eine Verzögerung der Bläschenbildung, sondern auf Lsl. des Gases in dem betreffenden Metalle zurückzuführen. Bei Chlor, welches in der Lsg. llsl. ist, sind die beiden Punkte (Absch- und Bläschenpunkt) so schon voneinander getrennt; die Zers-spannung des HCl fand Le Blanc zu 1,31 Volt, während nach Müller der Wert der Chlorknallgaskette 1,366 beträgt.

Reduktions- und Oxydationspotentiale. — Wir erwähnten auf S. 16 ein Buch[1] von Emil Abel „Zur Kenntnis der Theorie der Oxydationsmittel“, das eine sehr gut durchdachte Zusammenstellung der bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiet liefert. Wir geben seinen Inhalt in folgendem an der Hand eines Auszuges des Vf.[2] wieder. Eine einheitliche Auffassung und Darst. der Wirkungsweise der Oxydations- und Reduktionsmittel verdanken wir

1) Verl. b. Deuticke, Leipzig.
2) Z. Elch. **10**. 721 bis 725.

Nernst[1], der jeden Oxydations- resp. Reduktionskörper durch die Fähigkeit charakterisiert, Sauerstoff resp. Wasserstoff bestimmten Druckes zu entw. Hierbei erscheint dieser Druck entweder als unmittelbarer Partialeigendruck des sauerstoffhaltigen Oxydationskörpers oder als ein durch die Zwischenrk. des sauerstofffreien Oxydationskörpers mit dem Lsg-mittel Wasser entstehender Folgedruck. Bei Reduktionsmitteln liegen die Verhältnisse analog. Einen besonderen Wert erhält diese Auffassungsweise für jene Anionen der Sauerstoffsäuren, welche sich nach der Abegg-Bodländerschen Theorie[2] direkt als Komplexionen repräsentieren von der Zus.: „Einzelion, das dem Komplex seine Wertigkeit aufdrückt, $+ O_2$ als Neutralteil". Hier ist der Oxydationsdruck identisch mit dem Gleichgewichtsdrucke bei Bildung des betreffenden Aggregates aus seinen Komponenten, und seine Bestimmung führt zur freien Bildungsenergie des Komplexions. Das ermöglicht die energetische Erforschung der sauerstoffhaltigen komplexen Anionen, die infolge der Trägheit der Gleichgewichtseinstellung ihre Zus. aus mehreren Komponenten so wenig hervortreten lassen, daß wir in wäss. Lsg. mit ihnen wie mit elementaren Ionen zu operieren gewöhnt sind. Diese Ermittelung der freien Bildungsenergie mit Hilfe des Gleichgewichtes zwischen dem komplexen Ion und seinen Bestandteilen oder der elektromotorischen Wirksamkeit des betreffenden Anions scheint nun aber eben infolge des indifferenten Verhaltens des Komplexes gegenüber seinen Einzel- oder Gruppenbestandteilen [z. B. $SO_4'' = SO_3'' + O$][3] bis jetzt nur bei den Oxyden des Chlorions durchführbar zu sein, besonders beim ClO'. Für die Bildung des Hypochloritions

$$Cl' + {}^1/_2\, O_2 \rightleftarrows ClO'$$

verlangt das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{[Cl']^2 \cdot [O_2]}{[ClO']^2} = K_1.$$

Über die Größenordnung von $[O_2]$, also auch über K_1 gibt die Tatsache einen Anhalt, daß Hypochlorite jeder Konz. aus verd. HCl Chlor entw., während unter der Annahme, daß ihr Sauerstoffdruck etwa nur der einer Atmosphäre wäre, diese Rk. erst bei einer HCl-Konz. eintreten könnte, deren $H^{\cdot}$-Gehalt der Gleichung (für 25°)

$$1{,}10 + 0{,}059 \log [H^{\cdot}] = 1{,}353 - 0{,}059 \log [H^{\cdot}]$$

entspricht, die also die gänzlich unrealisierbare Ionenkonz. $H^{\cdot} = Cl' = 141$ aufwiese.

1) Nernst, Theor. Chem., 4. Aufl., S. 710; Jahrb. **9**. 326.

2) Z. anorg. Chem. **20**. 453 (1899); Jahrb. **7**. 51; **8**. 150.

3) Vgl. R. Abegg, Z. Elch. **9**. 571 (1903).

Zu einer exakten Formulierung des Druckes gelangt man durch Kombination der für das Gleichgewicht zwischen Cl_2 und O_2 gültigen Bedingung ($[Cl_2]$ = Mol Chlor/Liter):

$$1{,}39 + \frac{RT}{2} \ln [Cl_2] - RT \ln [Cl'] = 1{,}10 + \frac{RT}{4} \ln [O_2] + RT \ln [H^{\cdot}]$$

mit dem von Jakowkin[1] ermittelten Gleichgewicht der Hydrolyse des Chlors für 25°:

$$\frac{[Cl'] \cdot [H^{\cdot}] \cdot [HClO]}{[Cl_2]} = K_2 = 448 \cdot 10^{-6},$$

welche Beziehung unter Zugrundelegung der Diss-konst. von HClO (von Foerster und Müller[2] zu 10^{-7} geschätzt) übergeht in:

$$\frac{[Cl'] \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot [ClO']}{[Cl_2]} = 448 \cdot 10^{-13}.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich die Diss-konst. des Hypochloritions:

$$K_1 = \frac{[Cl']^2 [O_2]}{[ClO']^2} = 2{,}5 \cdot 10^{40},$$

und der entsprechende Sauerstoffdruck $[O_2]$ bei 25°:

$$[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{40} \cdot \frac{[ClO']^2}{[Cl']^2} \text{ Atmosphären.}$$

Der Mehrinhalt des Hypochlorits an freier, verfügbarer Oxydationsenergie gegenüber atmosphärischem Sauerstoff beträgt somit bei 25°:

$$A = \frac{RT}{2} \ln [O_2] = 27570 + 1365 \log \frac{[ClO']}{[Cl']} \text{ cal.}$$

A ist die freie Energie der Rk. $ClO' \rightarrow Cl' + {}^1/_2 O_2$. Da ferner die Änderung der Gesamtenergie der Rk. $ClO'_{aq} \rightarrow Cl'_{aq} + O$ = ca. 13400 cal ist, so wird nach der Gibbs-Helmholtzschen Formel:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{25^0} = \frac{-27570 + 13400}{273 + 25} = -47{,}6 \text{ cal.}$$

Unter Vernachlässigung der Änderung der Wärmeentw. mit der Temp. erhält man durch Interpolation für die freie Bildungsenergie des Komplexions ClO' in der Konz. $[ClO']$ aus seinen Komponenten Cl' (von der Konz.) $[Cl']$ und O_2 (von Atmosphärendruck):

$$Cl' + {}^1/_2 O_2 = ClO' - \left(13400 + 47{,}6\,T - 4{,}58\,T \log \frac{[Cl']}{[ClO']}\right) \text{ cal.}$$

Als endotherme Verbindung ist Hypochlorit in der Wärme stabiler als in der Kälte, sein Sauerstoff-Partialdruck nimmt also mit steigender Temp. ab; aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich auf Grund

1) Z. physik. Chem. **29**. 613; Jahrb. **6**. 95.

2) Z. Elch. **8**. 923; Jahrb. **9**. 362.

der van't Hoffschen Formel, daß sich bei Zimmertemp. der Hypochlorit-Oxydationsdruck pro 10° Temp-erhöhung um etwa 50% erniedrigt.

Bei den tatsächlichen Darstellungsmethoden für Hypochlorit muß stets die Bedingung vorhanden sein, daß O_2 von außerordentlich hohem Druck auf Cl-Ion einwirkt: Der chemische Weg, der auf einer Ausfällung hochgedruckten Sauerstoffes mittels eines geeigneten Anionbildners bei Gegenwart von Chlorionen beruht, und der elektochemische Weg, bei dem der erforderliche Sauerstoffdruck durch entsprechend hohes Anodenpotential erzeugt wird. Dieses ergibt sich in minimo zu:

$$E_A = 1{,}70 + 0{,}029 \log \frac{[H^{\cdot}]^2 [ClO']}{[Cl']} \text{ Volt},$$

ein Wert, der auch aus den Überlegungen Luthers[1] gefolgert werden kann. Die Gesamtspannung wird:

$$E = E_A + E_K = 1{,}70 + 0{,}029 \log \frac{[ClO']}{[Cl']},$$

und somit ist offenbar 1,70 Volt die theoretische Zers-spannung von Bleichlauge. Von der Temp. ist diese Zers-spannung so gut wie unabhängig, wie die nahe Übereinstimmung mit der aus dem Wärmeeffekt der Rk.:

$$Cl'_{aq} + H_2O = ClO'_{aq} + H_2 - 80900 \text{ cal.}$$

berechneten Spannung 1,75 Volt beweist.

Das elektromotorische Verhalten der unterchlorigen Säure ist der Gegenstand dreier Veröffentlichungen von W. Nernst und J. Sand.[2] Unterchlorige Säure in wäss. Lsg. spaltet Sauerstoff ab, nach der Gleichung

$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2 \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

und die so gebildete Salzsäure setzt sich mit der übrigen unterchlorigen Säure ins Gleichgewicht nach der Gleichung

$$HOCl + HCl = H_2O + Cl_2 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Da die Bildungsenergie von Wasser und die Affinität der letzteren Rk. bekannt ist, so kann man auch die Affinität der ersten Rk. im absoluten Maße berechnen. Je nachdem Rk. 1 oder 2 stattfindet, entw. die Lsg. von HClO spontan O_2 oder Cl_2. Eine mit Cl_2 gesättigte 0,1 n. HCl-Lsg. hat die Konz. in Mol/Liter $[HClO] = 0{,}0026$ (Jakowkin), $H^{\cdot}$ und $Cl' = 0{,}0936$. Das Potential von Pt in dieser Lsg. gegen eine H_2-Elektrode in derselben Lsg. ist bei $15^{\circ} = 1{,}4935$

1) Z. Elch. 8. 601; Jahrb. 9. 282.
2) Z. physik. Chem. 48. 601 bis 609.

(bei $25^0 = 1,485$ nach **Müller**, Temp-koeffizient nach **Akunoff** $= -0,000855$). Die EMK der $H_2 - O_2$-Kette ist bei $15^0 = 1,154$, folglich der Sauerstoffdruck über unserer Lsg.

$$p' = 10^{\frac{(1,4935 - 1,154)4}{0,0575}} = 10^{23,62} \text{ Atm.}$$

Die Gleichgewichtskonst. nach Gleichung 1 ist $k = 10^{24,68}$ und für jede beliebige Lsg. von HClO ist also der Sauerstoffdruck

$$p = 10^{24,68} \cdot \frac{[HOCl]^2}{[H^{\cdot}]^2 [Cl']^2}.$$

Das Potential der Kette Pt | HClO-Lsg | H_2 ist demnach

$$E = 1,5119 + \frac{RT}{2} \ln \frac{[HOCl]}{[H^{\cdot}][Cl']}.$$

Allgemein wird

$$E = E_0 + \frac{RT}{2} \ln \frac{[HClO]}{[H^{\cdot}][Cl']a}.$$

a ist diejenige Konz. von HClO, die sich in einer Lsg. von $[H^{\cdot}] = [Cl'] = 1$ beim Sättigen mit Cl_2 von Atmosphärendruck bildet, E_0 die EMK der Chlorknallgaskette bei $[H^{\cdot}] = [Cl'] = 1$. Aus der **Jakowkin**schen Konstanten für $15^0 = 316$ berechnet sich $a = 2,6 \cdot 10^{-5}$. Vff. bestimmten die EMK von Pt in der HClO-Lsg. gegen H_2-Elektroden in Lsgg. von derselben $H^{\cdot}$ und Cl'-Konz. wie jene, und NaOH oder $NaHCO_3$ enthaltend. Unter Benutzung der Diss-konst. für HClO $= 3,7 \cdot 10^{-8}$ und für $H_2CO_3 = 3,0 \cdot 10^{-7}$ wurden die Konzz. von $H^{\cdot}$, Cl' und HClO berechnet, und mit diesem nach der letzten Formel die EMKK. Vff. fanden erheblich zu niedrige Werte, wenn [HClO] $< 0,001$ war (weil das von dem HClO zu liefernde und das Potential bestimmende O_2 zu schnell verbraucht wird), dagegen vorzügliche Übereinstimmung mit der Berechnung, wenn [HClO] $> 0,05$ war. Dazwischen sind die gefundenen Werte um einige Zentivolt zu klein. Sind größere Mengen HClO vorhanden, so können diese den O_2 schnell genug ersetzen, um eine Erschöpfung der Elektrode zu verhindern.

In der zweiten Arbeit[1] bestimmte J. **Sand** die für obige Rechnung nötige **Dissoziationskonstante der HClO**. Durch Leitf. und Titration läßt sie sich wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht messen. Der Vf. wendet ein von **Nernst** vorgeschlagenes Verfahren an. Die Gewichtszunahme, welche abgemessene Voll. von NaOCl-Lsgg. bekannten Gehaltes beim Sättigen mit CO_2 erfahren, ergibt direkt die Konz. von $HCO_3' + H_2CO_3$; die Konz. der letzteren ist durch den **Bunsen**schen Absorptionskoeffizienten gegeben. Damit

1) Z. physik. Chem. 48. 610 bis 614.

ist auch die Konz. der Bikarbonationen, die gleich ist der Konz. der in Freiheit gesetzten undiss. unterchlorigen Säure, bekannt, und die Konz. der Hypochloritionen ist gleich der Differenz aus den Konzz. von $Na^{\cdot}$- und HCO'_3-Ionen. Die Diss-konst. der $CO_2 = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$ kennt man, so daß alle Daten für die Berechnung vorhanden sind. Aus einer großen Reihe von Sättigungsversuchen verschiedener Lsgg. mit CO_2 ergibt sich als Mittelwert bei 17° die Affinitätskonst. der $HClO = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$. Der richtige Wert wird etwas kleiner sein, weil spurenweise Chloratbildung nicht ausgeschlossen ist.

Hierzu bemerkt E. Abel[1]: Auffallend ist die geringe Diss. der unterchlorigen Säure. Im Sinne der Abegg-Bodländerschen Theorie sollte die Reihenfolge Cl', ClO', ClO_3', ClO_4' zusammenfallen mit der Reihenfolge der Stärke dieser Ionen. Während nun die H-Verbb. der Cl'-, ClO_3'- und ClO_4'-Ionen mit einer Diss-konst. von der Größenordnung $10^{0 \cdot 6}$ zu den allerstärksten Säuren gehören, ist die Diss-konst. der HClO hundertmillionenmal kleiner. Diese ungeheure Verschiedenheit kann nur teilweise mit der größeren Flüchtigkeit der HClO erklärt werden; sucht man dieses abweichende Verhalten in ähnlicher Weise zu deuten, wie etwa die geringe Stärke von HF gegenüber HCl (Überwiegen der Differenz der freien Bildungsenergien über die Differenz der bezüglichen Haftintensitäten), so stößt man auf erhebliche Schwierigkeit, indem die Haftintensität des ClO'-Ions kein thermodynamisch definierter Begriff ist; seine Zers-spannung fällt vielmehr im thermodynamischen Sinne mit der Spannung zusammen, bei der das mit ihm im Gleichgewicht befindliche Einzelion (Chlorion) heraus elektrolysiert wird. Jene Anomalie wäre zu erklären, wenn die aktive Masse der HOCl viel geringer ist, als ihr analytisch bestimmbarer Gesamtgehalt. Das wäre z. B. möglich, wenn HClO ebenso wie H_2CO_3 und NH_4OH in Lsg. auch als Anhydrid vorhanden ist. Dann ist aber ein direkter Vergleich der versch. Säureanionen nicht eher möglich, bevor man nicht die Gleichgewichtskonst. der Rk. „Anhydrid + Wasser $\rightleftarrows$ Hydrat" kennt. Bei der unterchlorigen Säure müßte das Gleichgewicht allerdings sehr zu gunsten des Anhydrids verschoben sein.

In der dritten Arbeit behandelt J. Sand die Bildung und Zersetzung der Chlorsäure.[2] Es handelt sich um die umkehrbare Rk.

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O,$$

d. h. Bildung von Chlorat und HCl aus Cl_2 und H_2O und die umgekehrte Rk. Um die Gleichgewichtskonst. der Rk. (d. h. das Gleich-

1) Z. Elch. **10**. 725. 2) Z. physik. Chem. **50**. 468 bis 479.

gewicht zwischen Cl_2, H_2O, HCl und $HClO_3$) zu bestimmen, maß Vf. die Gschw. der beiden entgegengesetzten Rkk. in einem Gebiet, wo sie praktisch vollständig verlaufen. Das durch Umkristallisieren von $KClO_2$ (welches schnell Cl_2 entw.) befreite $KClO_3$ gab nur langsam Cl_2. Es wurde gelöst, in Röhren eingeschmolzen und auf 70°, die Temp. aller Versuche, erwärmt; sie wurden dann schroff auf Zimmertemp. abgekühlt, und der Inhalt analysiert. Die Konz. von $KClO_3$ und HCl wurde variiert. Die Gschw. der Chlorbildung ist der Chloratkonz. und dem Quadrat der $H^{\cdot}$- und Cl'-Konz. proportional; es liegt hier also der seltene Fall der quinquimol. Rk. vor:

$$\frac{dx}{dt} = k[ClO_3'][H^{\cdot}]^2[Cl']^2,$$

die demnach nach der Formel

$$ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = OCl' + 2HClO$$

geht. Dieser mit mittlerer Gschw. verlaufenden Rk. folgen die mit sehr großer Gschw. verlaufenden Rkk. des Zerfalls der HClO. Das wäre die Umkehrung von der von Förster angenommenen Rk-formel für die Chloratbildung aus Hypochlorit, wodurch die Reversibilität der Rk. zutage tritt. Man erhält $k = 0{,}50 \cdot 10^{-8}$. — Bei der Bildung von ClO_3' aus Cl_2 tritt zunächst sehr schnell die Gleichgewichtseinstellung zwischen Cl_2 und HClO ein, und dann folgt die Rk.

$$OCl' + 2HOCl = ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'; \quad \frac{dx}{dt} = k'[OCl'][HOCl]^2,$$

deren Gschw. sich messen läßt. Die Gschw. dieser Rk. ist von Förster[1] bei versch. Tempp. gemessen worden, woraus für 70° der Wert $k' = 94$ durch Extrapolation gewonnen wird. Direkt gemessen ergab sich $k_{70}' = 53{,}1$, aus Versuchen des Vf. bei 20°, umgerechnet mit dem von Förster gemessenen Temp-koeffizienten, $k_{70}' = 60{,}1$. Aus der Neutralisationswärme und dem in voriger Arbeit für 15° gemessenen Wert erhält man für die Diss-konst. des HClO bei $70° = 9{,}35 \cdot 10^{-8}$. Unter Einsatz der bei der Messung vorhandenen Konzz. erhält man durch Kombination der beiden Gschw-konstt.

$$K_{70} = \frac{[ClO_3'][H^{\cdot}]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3} = 0{,}99 \cdot 10^{-11}.$$

Die Wärmetönung der Chloratzers. ist +2400 cal. und man bekommt hiermit mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung die Gleichgewichtskonst. für 20°

$$K_{20} = 0{,}54 \cdot 10^{-11}.$$

Damit ist die freie Bildungsenergie der Chlorsäure gegeben. Man erhält für die EMK einer Pt-Elektrode in einem im Gleichgewicht

1) J. pr. Chem. 63. 141; Jahrb. 8. 327.

befindlichen System mit den Konzz. $[ClO_3']$, $[Cl']$ und $[H^{\cdot}]$ gegen eine Pt_{H_2}-Elektrode in einer Lsg. von derselben $H^{\cdot}$-Konz.

$$E' = 1{,}4342 + \frac{RT}{6} \ln \frac{[ClO_3']}{[Cl']} \text{ Volt.}$$

Gegenüber einer Normal-H_2-Elektrode wird also

$$E = 1{,}4342 + RT \ln \frac{\sqrt[6]{[ClO_3']} \cdot [H^{\cdot}]}{\sqrt[6]{[Cl']}}.$$

Für eine Lsg. von 1 n. Cl′ und 1 n. ClO_3' ist also die EMK = 1,434, während Luther[1] sie auf 1,42 schätzte.

R. Abegg und F. Spencer[2] ermittelten die Tendenz des Überganges von Thallo- in Thallisalze und das Oxydationspotential des Sauerstoffs. Äquimolare Mischungen von Thallo- und Thallinitrat in 0,4 n. HNO_3 ergaben ein Oxydationspotential von $\varepsilon_h = -1{,}19$ Vol t das sich mit großer Genauigkeit ($\pm$ 0,0002 Volt) bei allen $Tl^{\cdot}$-$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Mischungen messen ließ. Von der Verd. erwies sich der Wert für Nitrat völlig unabhängig. Die analogen Werte für Sulfat und Chlorid lagen, je konz. die Lsg., desto mehr nach der Reduktionsseite und beweisen so im Einklang mit der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie, daß Nitrat die normalste Ionisation und die geringste Tendenz zur Komplexbildung besitzt. Äqu. Zusätze versch. komplexbildender Anionen zu einer bestimmten $Tl^{\cdot}$-$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Mischung verschieben das Potential in folgender Reihenfolge nach der Reduktionsseite, indem $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in anionische Komplexe absorbiert werden: Cl′, tartrat″, acetat′, CNO′, oxalat″, Br′, NO_2', SCN′, SO_3'', CN′, S_2O_3''. Eine $TlNO_3$-Lsg. in 1 n. HNO_3 ließ sich unter Vermittlung einer platinierten Pt-Elektrode mit gasförmigem O_2 so weit oxydieren, bis das O_2-Potential erreicht war, das (unter Korrektion für die Fl-kette) in genauer Übereinstimmung mit Bose (1,139 Volt) zu 1,1385 $\pm$ 0,001 Volt sich ergab. Das Verhältnis $Tl^{\cdot}:Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ ist hier etwa 100:1. Man kann bei diesem Versuch sowohl Tl-Salz als Katalysator für die Potentialeinstellung der O_2-Elektrode, wie das Pt als Katalysator für die $Tl^{\cdot}$-Oxydation betrachten, da beide Vorgänge getrennt äußerst langsam verlaufen.

Arrigo Mazzucchelli benutzt[3] zur Messung des elektrolytischen Potentials stark reduzierender Mischungen Zinnelektroden. Die Messung des Reduktionspotentials von Chromoxydoxydulsalzmischungen gelingt mit Pt-Elektroden nicht, weil die

1) Z. Elch. 8. 640; Jahrb. 9. 282.
2) Vortrag vor der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Breslau.
3) Soc. chim. Rom 10. 1. 04.

Mischungen Wasser reduzieren, und eine spontane H_2-Entw. eintritt, sowie Pt zugegen ist. Metalle, die für H_2 eine größere elektrolytische Überspannung haben als Pt, z. B. Zn, Hg usw., begünstigen die H_2-Entw. weniger stark. Vf. fand im Sn ein Metall, dessen Ggw. überhaupt nicht begünstigend auf die H_2-Entw. wirkt, und bestimmte das Potential versch. Cr_2O_3-CrO-Mischungen. Dieselben gehorchten der Formel von Peters. Auch die Mischungen von Titanoxyd und -oxydul scheinen brauchbare Resultate zu geben.

Elemente.

Normalelemente. — Eine Neuerung an der Amalgamelektrode des Normalelementes beschreibt N. T. M. Wilsmore.[1] Die gewöhnliche Art des Einschmelzens des Pt-Zuführungsdrahtes leidet an dem Übelstand, daß die Einschmelzstelle leicht springt, wahrscheinlich, weil durch Legierungsbildung mit dem Zn bezw. Cd der Draht aufquillt. Vf. gibt dem Amalgamschenkel des H-förmigen Elementes unten einen Ansatz, der mit gut gereinigtem, fest eingepreßtem Asbest gefüllt ist, so daß das Amalgam nicht an die Einschmelzstelle gelangt. Fig. 62 zeigt die Anordnung.

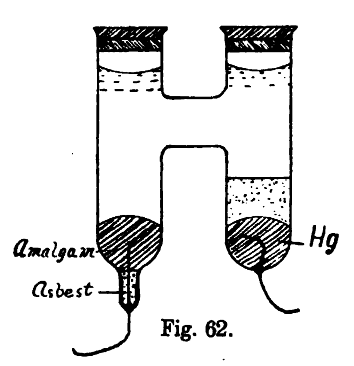


Fig. 62.

Die physikalisch-technische Reichsanstalt äußert sich über die Frage der Legalisierung eines Normals der elektromotorischen Kraft.[2] Auf dem Pariser Elektrikerkongreß ist das Ohm als Wid. einer Hg-Säule von 1 qmm Querschnitt und 106 cm Länge bei 0°, als Ampere der Strom festgesetzt worden, dessen absolutes Maß 10^{-1} elektromagnetische CGS-Einheiten beträgt, und als Volt die EMK, welche ein Ampere in einem Ohm zu erzeugen vermag. Diese durchaus logische Festsetzung ist vom Delegierten-Kongreß in Chicago umgestoßen worden, indem dieser auch für das Volt eine an das Clark-Element angeschlossene Einheit festsetzte. England und Frankreich schlossen sich diesem Beschluß an; Deutschland, Österreich und Belgien dagegen nicht, weil durch vier Gleichungen mit drei Unbekannten, die in den Chicagoer Beschlüssen liegen, und durch die nicht sicher bekannte EMK des Clark-Elements in die Zahlen eine Unsicherheit gebracht ist, die groß genug ist, um eine internationale Festlegung unpraktisch erscheinen zu lassen.

1) Z. Elch. **10**. 685. 2) Elektrot. Z. **1904**. 669 bis 670.

Die Normalelemente hängen bekanntlich in ihrer EMK von der Herst-weise des Hg_2SO_4 ab, außerdem wird das Weston-Element in zwei versch. Formen gebraucht, deren Abweichung voneinander nicht unerheblich ist.

W. Jaeger[1] (Über Normalelemente) erörtert die im vorigen Ref. behandelte Frage in demselben Sinne, und zeigt, daß die Festsetzung einer Normal-EMK zur Zeit nicht zu empfehlen ist. Es sind versch. Fragen vorhanden, die bei den Elementen noch gelöst werden müssen. Zunächst ist es noch nicht gelungen, das Hg_2SO_4 mit Sicherheit rein darzustellen. Wenn auch das durch Carhart und Hulett sowie von Wolff[2] elektrolytisch dargestellte Salz anscheinend stets dieselben EMKK erzeugt, so ist dies doch kein sicherer Beweis, daß man es hier mit reinem Hg_2SO_4 zu tun hat. Die zweite ungelöste Frage betrifft die Polarisation (vgl. S. 393).

Wegen der auf der vorigen Seite erwähnten Festlegung der EMK als elektrische Normale ist in Amerika eine Kommission gebildet worden, auf deren Veranlassung eine Reihe von sorgfältigen Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit von Normalelementen angestellt worden ist. Wir erwähnen zunächst eine Untersuchung von G. A. Hulett über Quecksilbersulfat und die Normalelektrode.[3] Gleich nach dem Herstellen der Normalelemente ist ihre EMK zu hoch und wird erst nach einiger Zeit konst. Die Ursache ist das als Depolarisator dienende Hg_2SO_4; je nach dessen Herstellungsart kann das Element um 0,0002 Volt versch. Werte haben. Vf. fand mit einem Potentiometer, das auf $5 \cdot 10^{-6}$ Volt genau maß, die EMK von versch. Präparaten gegen ein elektrolytisch gewonnenes (s. w. u.) und fand trotz sorgfältigen Auswaschens mit H_2SO_4-Lsg. bis zu 0,001 Volt Unterschied. Auch das aus reinem Hg und H_2SO_4 hergestellte hat kein sicheres Potential. Vf. brachte zur Darst. des Hg_2SO_4 auf den Boden eines Elektrolysiergefäßes Hg, machte dies zur Anode (es geht in H_2SO_4 als $Hg_2^{\cdot\cdot}$ in Lsg., fällt aber gleich an der Anodenoberfläche als Hg_2SO_4 aus) und elektrolysierte mit Pt-Kathode und H_2SO_4 (1 : 6 Vol.), indem er durch einen Rührer das Hg_2SO_4 fortwährend von der Oberfläche entfernte. Fig. 63 zeigt den benutzten App. Mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. erhält man 5 g Hg_2SO_4 in der Stunde. Das Präparat wird, um beim Auswaschen Hydrolyse zu vermeiden, mit neutraler $CdSO_4$-Lsg. ausgewaschen. 14 damit angesetzte Elemente stimmten auf $\pm 0,00001$ Volt miteinander, hatten aber eine um 0,00028 Volt niedrigere EMK

1) Centr. f. Akk. 5. 205 bis 208. 2) Vgl. die folgenden Referate.
3) Z. physik. Chem. 49. 483 bis 501; Trans. Am. Elch. Soc. 6. 109 bis 117.

als ältere Elemente, die mit chem. gefälltem Hg_2SO_4 angesetzt waren. Die EMK war 1,01908 int. Volt bei 21,1°. Im positiven Schenkel des Normalelementes sind die Phasen Hg_2SO_4, Hg, $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$ und die in bezug auf alle drei Stoffe gesättigte Lsg. Jedenfalls ist auch $HgSO_4$ vorhanden, da sich das Gleichgewicht

$$Hg_2SO_4 \rightleftarrows HgSO_4 + Hg \text{ oder } Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg$$

einstellen muß. Ein mit $HgSO_4$ hergestelltes Element muß mit der Zeit zu demselben Gleichgewicht gelangen. Faktisch fand der Vf. für ein solches nach genügend langer Zeit 1,01911 Volt. Wahrscheinlich liegt die Veränderlichkeit frisch hergestellter Elemente an der langsamen Herst. dieses Gleichgewichtes. Die Analyse ergab in einer Lsg., die mit $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$, Hg_2SO_4 und Hg im Gleichgewicht ist, pro Liter 0,025 g zweiwertiges und 1,090 g einwertiges Hg, also $Hg^{\cdot} : Hg^{\cdot\cdot} = 40 : 1$. Abel fand in Nitratlsgg. das Verhältnis 240 : 1. Mit $CdSO_4 + Hg$ geschütteltes und dann mit $CdSO_4$-Lsg. ausgewaschenes Hg_2SO_4 gab, in ein Normalelement eingetragen, bei 21,1° die erstaunlich große EMK 1,02040 Volt, die erst nach zwei Monaten auf 1,01960 fiel. Offenbar wird das Hg_2SO_4 durch $CdSO_4$ irgendwie verändert, wahrscheinlich hydrolysiert.

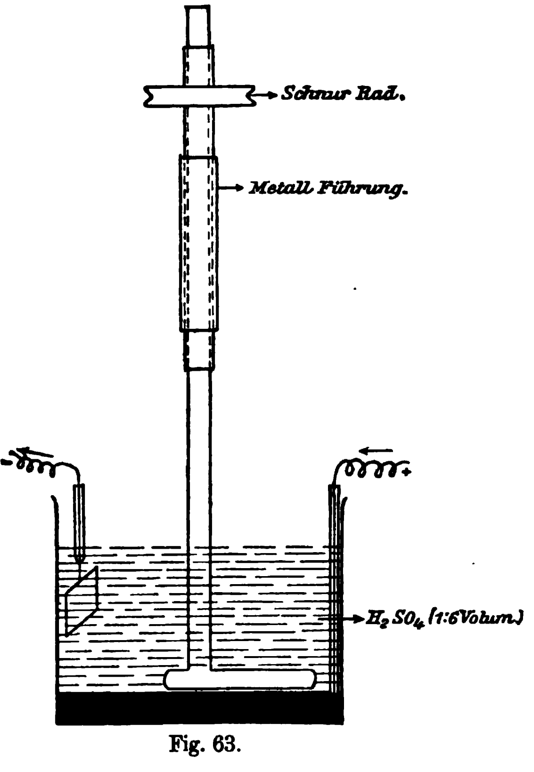


Fig. 63.

Durch 40maliges Schütteln des Hg_2SO_4 mit H_2O und Hg wurde das Salz grau (nicht gelb). Die Leitf. der abdekantierten Lsgg. blieb aber stets auf $975 \cdot 10^{-6}$, erst bei der 42. Dekantierung begann sie zu fallen, und nach dem 45. Versuch war die Leitf. der dekantierten Lsg. $60 \cdot 10^{-6}$ und blieb bei weiteren Versuchen konst. Die Probe enthält dann nur noch 37,4 mg $Hg_2^{\cdot\cdot}$ im Liter. Die Analyse ergab, daß das zurückbleibende slsl. Salz ein basisches ist und daß durch Hydrolyse das lsl. $HgHSO_4$ entstanden ist. Die Hydrolyse lautet also:

$$3\,Hg_2SO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows (HgOH)_2Hg_2SO_4 + 2\,HgHSO_4.$$

Vf. bestimmte nun die Lsl. des Hg_2SO_4 in H_2SO_4 versch. Konz. und fand folgende höchst interessante Werte.

Mol. H_2SO_4 im Liter .	0	0,004	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Millimol. $Hg^{\cdot}$ im Liter	2,35	1,88	1,6	1,53	1,54	1,63	1,76
g $Hg^{\cdot}$ im Liter.	—	0,376	0,321	0,305	0,307	0,325	0,352
g $Hg^{\cdot\cdot}$ im Liter	—	—	—	—	—	—	—

Mol. H_2SO_4 im Liter .	0,25	0,3	0,5	1	1,3	2	4
Millimol. $Hg^{\cdot}$ im Liter	1,83	1,96	2,08	2,2	2,12	1,93	0,87
g $Hg^{\cdot}$ im Liter.	0,365	0,392	0,416	0,442	0,424	0,386	0,174
g $Hg^{\cdot\cdot}$ im Liter	0,0016	—	—	0,0022	—	—	—

In der n H_2SO_4 ist das Verhältnis $Hg^{\cdot}:Hg^{\cdot\cdot}=200$, während Abel für dasselbe Verhältnis in Nitratlsg. 240 fand. Die Konz. des $Hg^{\cdot}$ ist in reinem Wasser 2,35, sie sinkt bis zur Verd. 40 (Konz. 0,025), von da ab steigt sie bis zur Verd. 4 langsam, dann schneller bis zur Verd. 1, um dann sehr schnell zu fallen. Die beginnende Hydrolyse bei $V=4$ unter Bildung von $HgHSO_4$ verrät sich durch diesen Wendepunkt. Das Maximum bei $V=1$ bedarf noch einer Erklärung. Vf. beschreibt nun die Konstruktion von Normalelementen, wie die Versuche sie vorteilhaft erscheinen lassen. Das Hg_2SO_4 wird im Gooch-Tiegel mit Filtrierpapierboden abgesaugt und der letzte Rest der H_2SO_4 mit $CdSO_4$-Lsg. oder mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Durch Verdunstung einer Lsg. von gleichen Teilen $CdSO_4\ {}^8/_3\ H_2O$ und Wasser erhält man klare reine $CdSO_4\ {}^8/_3\ H_2O$-Kristalle (genaueres s. S. 391). Diese Kristalle, 12,5proz. Cd-Amalgam, elektrolytisches Hg_2SO_4 geben Zellen von 1,01908 Volt bei 21,1°. Eine Spur $ZnSO_4$ schadet nicht; Zn in Amalgam löst sich bald zu $ZnSO_4$ auf. Das Potential des Hg-Schenkels, gegen eine Kalomelelektrode gemessen (= 0,56), ist $CdSO_4$ ges. + $Hg_2SO_4 \mid \overrightarrow{Hg} = 0{,}9340$, das des Amalgamschenkels Cd-Amalgam $\mid \overrightarrow{CdSO_4}$ ges. = 0,0862 Volt. Benutzt man das völlig hydrolysierte wenig lsl. Salz als Depolarisator, so hat das Kadmiumelement 1,0165 Volt. Nimmt man elektrolytisches Hg_2SO_4, mit $^1/_6$ Teil des hydrolysierten Salzes gemischt, so ist die Spannung 1,01935. — Vf. beschreibt noch die Analyse des Hg. Da verd. Chloridlsgg. keine Zers. des Hg_2Cl_2 in Hg und $HgCl_2$ gestatten und das fast unlsl. Hg_2Cl_2 sich leicht trocknen läßt, so läßt sich das Hg als Chlorid bestimmen.

F. A. Wolff jr. macht in einer Notiz The Standard Cell[1] Vorschläge, die auf dem Kongreß in St. Louis berücksichtigt werden

1) Phys. Rev. 18. 454 bis 456.

sollten. Die Unterschiede, die sich zwischen den versch. Messungen der Normalelemente ergaben, dürften größtenteils auf die Anwesenheit basischer Quecksilbersulfate zurückzuführen sein. Wenn man das Quecksilbersulfat mit Wasser behandelt, so daß basische Salze entstehen können, so erhält man eine $^2/_{10}$ Millivolt höhere EMK, als wenn man das Salz direkt mit Cadmiumsulfat wäscht.

Genauere Vorschriften nebst einer der Hulettschen ganz ähnlichen Methode zur Herstellung von Hg_2SO_4 gibt F. A. Wolff in einem Vortrage[1] The Standard Cell. Es ist unrichtig, drei Größen gesetzlich festzulegen, die durch das Ohmsche Gesetz voneinander abhängig sind. Die Widerstandseinheit muß bleiben, fraglich ist, ob man als zweite Normale das chem. Äqu. des Stromes oder die EMK eines Normalelementes hinzunehmen soll. Gegen das Silbervoltameter spricht: kleiner Meßbereich der Stromstärke, großer Zeitaufwand, doppelte Fehlerquelle durch doppelte Wägung (vor und nach der Elektrolyse), die Messung gibt nur den Durchschnitt der Stromstärke. Für das Normalelement spricht: die Genauigkeit der Messung ist nur durch die Genauigkeitsgrenze der Kalibrierung und Reproduzierbarkeit des Elementes begrenzt, letztere ist sehr genau, kann noch verbessert werden, die Strommessung mittels des Normalelementes geht sehr schnell. Vorteile des Weston-Elementes vor dem Clark-Element: der sehr kleine Temp-koeffizient des Weston, sehr geringe Hysteresis gegenüber Temp-änderungen, leichte Zerbrechlichkeit des Clark an der Einschmelzstelle des Pt-Drahtes (vgl. Wilsmore S. 386), Bildung von Gasen im Clark. Der Hauptvorteil beider ist die leichte Reinigung der in ihnen verwendeten Chemikalien, Ausnahme bildet Hg_2SO_4, welches, aus Nitrat gefällt, leicht NO_3 einschließt. Vf. beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung. In einer Kristallisierschale, an deren Boden Hg liegt, steht eine zweite kleinere, in dieser eine Schale mit Hg; der Elektrolyt ist H_2SO_4. Das auf der Anode entstehende Hg_2SO_4 wird durch den Glasrührer immer wieder entfernt. Im übrigen bedarf die Fig. 64 keiner Erklärung. Über dem Ganzen ist ein Blech angebracht, das das Einfallen von Metallteilchen aus dem Triebwerk des Rührers verhindern soll. Das Hg_2SO_4 wird ziemlich großkörnig, so daß seine Lsl. konstant ist (bei kleinkörnigem Material ist die Lsl. bekanntlich größer). Vf. schlägt vor, das mit festem $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$ beschickte Kadmiumelement statt des Silbervoltameters als Standard einzuführen und für den Gebrauch die Westonzelle zu wählen, die keine Kristalle, sondern eine bei 4° gesättigte $CdSO_4$-Lsg. enthält.

1) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 49 bis 58; Elch. Ind. 2. 173.

Auf Grund der Versuche von Hulett[1] geben Henry S. Carhart und George A. Hulett Vorschriften für die Darstellung der Materialien für die Normalelemente[2], die denn auch von der Kommission für die Kadmiumzelle, bestehend aus H. S. Carhart, G. A. Hamilton, E. B. Rosa, C. H. Sharp und B. J. Arnold, in ihrem Kommissionsbericht[3] empfohlen werden:

Quecksilber: Es wird mit einer Lsg. von $HNO_3 + HgNO_3$ geschüttelt, getrocknet und mindestens zweimal im Vakuum destilliert.

Kadmiumsulfatlösung. Reines käufliches Salz wird bei Zimmertemp. in seinem eignen Vol. destillierten Wassers aufgelöst, klar

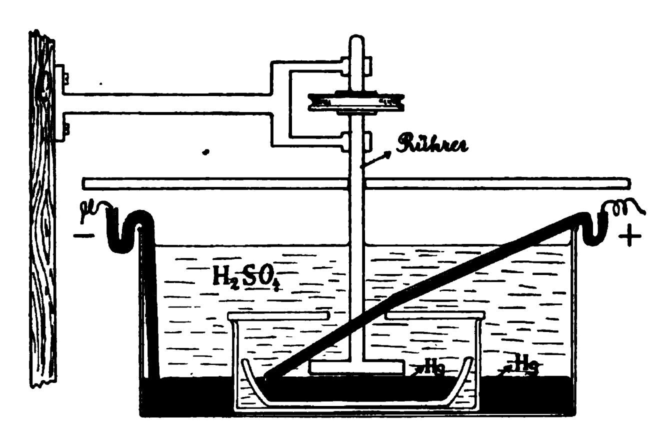


Fig. 64.

filtriert, dann in einer Kristallisierschale (staubfrei!) durch Wasserentziehung mittels hygroskopischer Stoffe zum Kristallisieren gebracht; nachdem $^2/_3$ des Wassers abgedampft ist, wird die Mutterlauge abgesaugt, klare Kristalle werden ausgewählt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die ausgewählten Kristalle werden im Erlenmeyerkolben mit $^2/_3$ ihres Gewichtes H_2O unter Rühren in einem 25 Grad-Thermostaten einen halben Tag digeriert; die Lsg. muß auch bei längerer Aufbewahrung klar bleiben.

Kadmiumamalgam. Dasselbe soll zinkfrei und frei von Oxyd sei. Zur Darst. bringt man eine gewogene Menge Hg in eine kleine Kristallisierschale und stellt diese in eine größere, gefüllt mit einer Lsg. von $CdSO_4$, die mit H_2SO_4 schwach angesäuert ist. Mehrere Kadmiumstäbe dienen als Anoden und unter ihnen stehen kleine

---

1) Vgl. S. 387.

2) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 59 bis 72, 6. 118 bis 128; Elch. Ind. 2. 176 und 407; El. Rev. 44. 590 bis 593.

3) Chem. News 90. 225 bis 227.

Kristallisierschalen zum Auffangen des Anodenstaubes. Man elektrolysiert mit nicht mehr als 0,3 Volt und mit einer solchen Elektrizitätsmenge, daß etwas mehr Cd als nötig abgeschieden wird. Dann wird die Schale mit dem Amalgam und etwas Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Amalgam unter der Lsg. schmilzt. Schließlich wird so viel Hg hinzugesetzt, daß das Amalgam 12,5proz. wird. Es wird unter $CdSO_4$-Lsg. aufbewahrt und vor dem Gebrauch im Wasserbad geschmolzen. So hergestelltes Amalgam enthält weder Zn noch CdO.

Merkurosulfat. Das aus Nitrat gefällte Hg_2SO_4 enthält stets Nitrat, und bei Anwesenheit von Na_2SO_4 tritt Hydrolyse des Hg_2SO_4 ein (vgl. Hulett S. 387). Die Methode von Hulett zur Gewinnung des Hg_2SO_4 (S. 388) wird empfohlen (Stromdichte 0,5 Amp./100 cm^2). Man erhält pro Stunde etwas über 4 g mit $^1/_2$ Amp. Das Hg_2SO_4 ist vor Licht zu schützen, geschwärztes gibt eine zu hohe EMK. Das Sulfat wird abfiltriert und unter einer H_2SO_4-Lsg. (1 : 6) im Kontakt mit Hg und im Dunkeln aufbewahrt.

Die Paste. Das Sulfat wird in einem Tiegel mit durchlochtem Boden (der Boden mit Filtrierpapier bedeckt) ein- bis zweimal mit verd. H_2SO_4 (15 ccm/Liter) und fünf- bis sechsmal mit der $CdSO_4$-Lsg. gewaschen, indem die Lsg. jedesmal durch Absaugen sorgfältig entfernt wird. In einem Achatmörser wird reines $CdSO_4$ mit wenig Hg vereinigt und mit drei Voll. des Hg_2SO_4 zerrieben; es wird so viel gesättigte $CdSO_4$-Lsg. zugesetzt, daß die Paste dünn wird.

Aufbau der Zelle. Ein H-Rohr wird oben ausgezogen, so daß der Durchmesser bei *a* (Fig. 65) etwa 6 mm, und die Glaswand dort sehr dünn ist. Dann wird mittels eines Hebers das zuvor verflüssigte Amalgam auf der einen Seite und Hg auf der anderen eingefüllt. Darauf wird die Paste eingeführt, das Rohr mit $CdSO_4\,^8/_3\,H_2O$-Kristallen gefüllt und mit der gesättigten $CdSO_4$-Lsg. vollgegossen (bis etwas über die wagerechte Röhre). Schließlich werden beide Enden bei *a* schnell und möglichst gleichzeitig zugeschmolzen. Der große Vorteil dieses Aufbaus ist die vollkommene Undurchlässigkeit für alle Fll., auch für solche, die Paraffinverschlüsse zerstören würden.

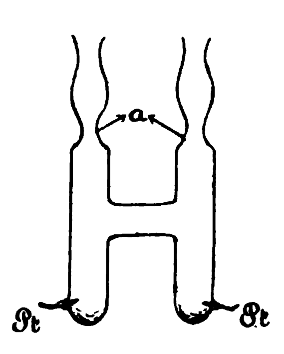


Fig. 65.

Resultate. Zunächst wurde eine nach obiger Vorschrift hergestellte Zelle 40 Tage lang nach der Herstellung beobachtet. Kurve I in Fig. 66 zeigt die hervorragende Konstanz vom vierten Tage ab und gleichzeitig, daß die EMK der frischen Zelle nur sehr wenig

höher ist als die der länger gebrauchten. Kurve II derselben Figur gibt die Resultate einer genau gleich hergestellten Zelle, nur daß das Hg_2SO_4 durch Fällung mittels $CdSO_4$ gewonnen war. Ferner werden die Meßresultate mit einer großen Zahl von Elementen mitgeteilt, die die vorzügliche Reproduzierbarkeit zeigen.

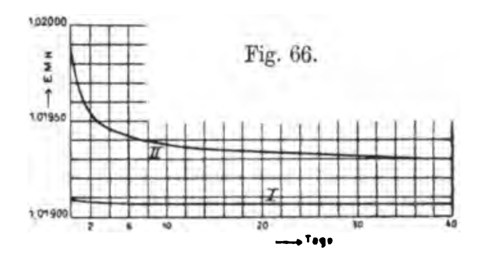


Fig. 66.

H. T. Barnes und S. B. Lucas[1] haben versch. Cadmiumnormalelemente untersucht und gefunden, daß das Element der Weston Company, welches eine bei 0° gesättigte $CdSO_4$-Lsg. enthält, praktisch keinen Temp-koeffizienten hat. Ein Element mit einer bei 20° gesättigten Lsg. ohne Kristalle hat den Temp-koeffizienten 0,0038, sind Kristalle vorhanden und das Amalgam ist 13proz., so ist der Temp-koeffizient 0,0054, und ist das Amalgam 14,7proz., so beträgt er 0,0079 ‰ pro Grad. Genau wurde das Verhältnis der EMK von Clark-Elementen bei 15° zu der EMK des Weston-Elements bei 20 % bestimmt und der mit den Messungen der Reichsanstalt genau übereinstimmende Wert 1,40666 gefunden.

W. Jaeger[2] berechnete und bestimmte die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz. Für den Gebrauch der Normalelemente ist die Kenntnis der Polarisation von wesentlicher Bedeutung. Dieselbe besteht in Konz-änderungen, die Depolarisation darin, daß diese sowohl durch Diffusion, als durch Auflsg., resp. Absch. der in festem Zustand vorhandenen Salze rückgängig gemacht werden. Auch die Konvexion wirkt ihnen entgegen, aber diese schließt Vf. aus seinen Betrachtungen zunächst aus. Es sind mehrere elektrolytische Vorgänge zu betrachten, beim Cadmiumelement z. B. die Polarisation an der Cadmiumamalgam-Elektrode infolge Konz-änderung des $CdSO_4$, an der Hg-Elektrode infolge Konzänderung des Hg_2SO_4. Da das Hg_2SO_4 in äußerst feinem Zustande vorhanden ist und somit eine sehr große Oberfläche hat, so ist seine Auflsg-gschw. so groß, daß seine Konz-änderung an der beobachteten Polarisation nur einen sehr kleinen Teil hat. Die Kurve, in welcher die Zeit Abszisse und die Gesamtpolarisation Ordinate ist, steigt von Null aus sehr schnell aber verzögert, sich einem Maximum nähernd. Betrachtet man in einem Rohr von großer Länge und konst. Quer-

---

1) J. Physic. Chem. **8.** 196 bis 207. 2) Ann. Phys. **14.** 726 bis 741.

schnitt, welches mit feinen $CdSO_4$-Kristallen und der gesättigten Lsg. gefüllt ist, einen Querschnitt von der Dicke x, so lautet die Differentialgleichung, ähnlich wie bei der Gleichung der Wärmeleitung in einem zylindrischen Stabe, wenn äußere Wärmeableitung vorhanden ist:

$$\frac{dc}{dt} = -a(c - c_0) + D\frac{d^2c}{dx^2},$$

mit zwei Grenzbedingungen, eine für $t = 0$ und eine $x = 0$. Der erste Faktor rechts entspricht der Auflsg-gschw. resp. Kristallisationsgschw., $c_0 - c$ ist der Konz-unterschied. Der zweite Faktor rechts enthält die bekannte Diffusionsformel. Vf. entw. mathematisch eine Gleichung für den Verlauf der Polarisation, welche genau dieselbe Kurvenform gibt, wie die beobachtete. Die Entstehung der Polarisation und ihr Verschwinden geht in der analogen Weise vor sich, und beide werden durch das Integral:

$$F(at) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\sqrt{at}}^{\infty} e^{-v^2}\,dv$$

bedingt. Bezeichnet man mit K die dem dynamischen Gleichgewicht ($dc/dt = 0$) entsprechende Maximal-Konz-differenz der jeweiligen Konz. c gegen diejenige c_0 des Sättigungszustandes, so ist das Konzverhältnis c/c_0 zur Zeit t gegeben durch

$$\frac{c}{c_0} = 1 - K\{1 - F(at)\}$$

für die Entstehung der Polarisation, und durch

$$\frac{c}{c_0} = 1 - KF(at)$$

für den Ablauf der Polarisation nach Erreichung des dynamischen Gleichgewichtes. Die Funktion $F(at)$ ist für $t = 0$ Eins, für $t = \infty$ Null. — Für sehr verd. Lsgg. kann man mittels der Nernstschen Formel die Größe der Polarisation aus den obigen Formeln für das Konz-verhältnis berechnen; in anderen Fällen muß die Beziehung zwischen der EMK und der Konz. experimentell bestimmt oder aus der Dampfspannungskurve nach der Helmholtzschen Formel berechnet werden, um die Größe der Polarisation aus der Konz-differenz abzuleiten oder umgekehrt. Die Konst. K (maximale Konz-differenz $c - c_0$ im dynamischen Gleichgewichtszustand) lautet

für die Kathode: $$K = \frac{\frac{J}{q}A}{c_0\sqrt{Da_2}} \cdot \frac{v}{u + v},$$

für die Anode: $$K = -\frac{\frac{J}{q}A}{c_0\sqrt{Da_1}} \cdot \frac{u}{u+v}.$$

Die Verteilung der Konz-änderung innerhalb des Elements im dynamischen Gleichgewicht ist gegeben durch:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - Ke^{-\sqrt{\frac{a}{D}} \cdot x}.$$

Durch experimentelle Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Polarisation an der Grenzfläche, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand ($c = c_0$, bezw. $c_0 - c = c_0 K$), kann mittels des Integrals $F(at)$ die Größe a, also die Lsg.- bezw. Kristallisationskonst. des betreffenden Salzes bestimmt werden, durch Beobachtung der maximalen Polarisation im dynamischen Gleichgewicht für eine bestimmte Stromdichte auch die Diffusionskonst. D. Es können so alle Daten ermittelt werden, um die Polarisation eines Elements mit Bodenkörpern und den zeitlichen Verlauf derselben beim Entstehen und Verschwinden für eine gegebene Stromstärke zu berechnen. — Für den Gebrauch der Elemente folgt aus den vorstehenden Betrachtungen, daß die Gefahr der Polarisation von Normalelementen mit festem Bodenkörper im allgemeinen wohl überschätzt wird, da die Polarisation ebenso rasch wieder abläuft, wie sie entstanden ist. Je feiner das Salz verteilt ist, desto geringer muß die Polarisation sein, während beim vollständigen Fehlen des festen Salzes ganz andere Verhältnisse Platz greifen, bei denen allein die Diffusion bestimmend ist.

Henry S. Carhart[1] (Das Daniell-Element und die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung) hält das Daniell-Element für ungeeignet zur Bestätigung des zweiten Hauptsatzes. Der Temp-koeffizient des Elementes nimmt mit der Konz. der $ZnSO_4$-Lsg. ab, und wenn ihr spez. Gewicht 1,04 ist, ist er Null. Folglich sei die Übereinstimmung von $T\frac{d\pi}{dT}$ und der Differenz $A - U$ eine zufällige. Diese Frage lohnt nach Ansicht des Ref. eine genauere Untersuchung, da doch die Wärmetönung U ebenso wie die freie Energie A mit wechselnder Konz. sich ändern werden (A sicher, U wahrscheinlich wegen der Lsg-wärme) und es fragt sich, ob die Bestätigung der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung nicht dieselbe bleibt.

Georges Rosset[2] hält das Clark-Element für unbequem, weil es sich zu leicht polarisiere und beschreibt in einer Arbeit: Eine

1) Elch. Ind. **2.** 130 bis 131. 2) Ecl. el. **40.** 449 bis 453.

Normalzelle für technische Laboratorien, nachdem er zunächst die falschen Messungen von Chaudier[1] mitgeteilt hat, eine Form des Daniell-Elementes, die als Normalelement sehr geeignet scheint. Haben beide Lsgg. im Daniellelement die Dichte 1,2 und ist das Cu elch., das Zn durch Destillation gereinigt, so ist die EMK gleich 1,099 Volt (Fleming und Jenkin). Beim Gebrauch aber ändern sich die Dichten. Vf. wendet Lsgg. von gleicher Äqu-konz. an und trennt sie durch eine semipermeable Wand, bestehend aus einer in einem Tonzylinder erzeugten Ferrocyankupfermembran, deren Herst. er im einzelnen beschreibt. Ist die Konz. durch den Gebrauch versch. geworden, so gleicht sie sich infolge des osmotischen Druckes selbsttätig wieder aus. Folgende Tabelle gibt die EMK des Elements bei versch. Lsgg. Der Abfall der EMK bei zu großer Verd. rührt wohl zum Teil von Polarisation her.

Mol/Liter	$CuSO_4 5H_2O$ auf 100 g Lsg. in Prozent	$ZnSO_4 7H_2O$ auf 100 g Lsg. in Prozent	EMK = φ bei 15°	Temp-koeffizient $\frac{d\varphi}{dT}$
1,348	28	32	1,105	— 0,0002
1,000	21,56	24,82	1,104	0,0002
0,750	16,69	19,21	1,106	0,0002
0,500	11,52	13,26	1.104	0,0002
0,250	5,93	6,85	1,105	0,0002
0,125	3,03	3,49	1,093	0,0002
0,0625	1,53	1,76	1,087	0,0002

Verschiedene Elemente. — Nach den Versuchen von Ogg[2] über die EMK von Ketten der Form

$$Ag \mid AgNO_3 + HNO_3 —— HNO_3 —— HgNO_3 + HNO_3 \mid Hg$$

ist das Ag edler bei hohen Konzz. der Salzlsgg. (d. h. der Strom geht im Element von rechts nach links), bei niederen Konzz. (etwa von $^1/_8$ n. Lsgg. ab) ist es umgekehrt. Daraus ist anzunehmen, daß die Rk.

$$Ag + HgCl_{fest} \rightarrow Hg + AgCl_{fest}$$

im Sinne des Pfeiles verläuft, wiewohl die Wärmetönung in dieser Richtung negativ ist, die Thomsonsche Regel also den umgekehrten Verlauf der Rk. fordern würde. Deshalb untersuchte J. N. Brönstedt in einer Arbeit Über die Reduktion des Quecksilberchlorürs

1) Vgl. Jahrb. **9.** 311 u. **10.** 359.
2) Z. physik. Chem. **27.** 285; Jahrb. **5.** 132.

durch Silber[1] diese Rk. genauer. Er bestimmte die EMK von Elementen der Form

$$Ag \mid AgCl + KCl \text{——} KCl \text{——} KCl + HgCl \mid Hg, \quad \longrightarrow$$

in denen der Strom, wie erwartet, im Sinne des Pfeiles verläuft. Als Elektrolyt, dessen Natur und Konz. ohne Einfluß sein muß, diente 0,1 KCl, 0,01 KCl und salzsaurer Amylalkohol. Die EMK ist bei versch. Tempp.:

$t =$	15	32	44	58,3	73,3	88 Grad,
$\pi =$	0,0439	0,0498	0,0540	0,0596	0,0652	0,0708 Volt.

Die Wärmetönung der Rk. ist $q = -1920$ cal, d. h. sie verläuft mit Wärmeabsorption. Aus der Helmholtzschen Gleichung

$$\pi - q = T\frac{d\pi}{dT}$$

findet Vf.

$t =$	23,5	38,0	51,3	65,9	80,7 Grad,
$U =$	— 1294	— 1317	— 1581	— 1541	— 1550 Kal.

Die Übereinstimmung mit —1920 ist gut unter Berücksichtigung der großen Fehlerquellen (Fehler von 1 Millivolt bei der elektrischen oder 1 % bei der kalorimetrischen Messung machen 600 Kal. aus). Nach der letzten Tabelle sinkt q mit der Temp., demnach müßte nach der Gleichung $\frac{dq}{dT} = c_1 - c_2$, worin c_1 die Wärmekapazität vor, c_2 nach der Rk. ist, $c_1 - c_2$ negativ sein. Tatsächlich ist $c_1 - c_2$ nach den Zahlen von Regnault $= -1{,}36$.

Francis Joseph Brislee[2] bestimmte die EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette, und den Einfluß von H_2O_2 und anderen Oxydationsmitteln auf das Potential der O_2-Elektroden. Die sorgfältig präparierten Pt-Elektroden (Blech oder auf Glasröhren eingebranntes Pt) wurden mit den Gasen O_2 und H_2 versch. Herkunft bespült, ihre EMK gegeneinander (d. h. die Kette $Pt_{H_2} \mid n.H_2SO_4 \mid Pt_{O_2}$) und gegen eine Normalelektrode gemessen. Vf. fand bei elektrolytisch hergestelltem O_2 und H_2 1,0820 Volt, bei auf anderem Wege gewonnenen Gasen 1,0830 und 1,0818, also genügende Übereinstimmung. Gegen die norm. Hg_2SO_4-Elektrode war das Potential der H_2-Elektrode + 0,278 Volt nach wenigen Minuten konst. Das Potential der Knallgaskette stieg in den ersten 24 Std. von 1,010 auf 1,081, blieb dort 2 Tage konst., und sank dann langsam auf 1,054,

1) Z. physik. Chem. 50. 480 bis 486.

2) Faraday Soc. 23. Nov. 04; Fahnenabzug vom Vf.

erreichte den ursprünglichen Wert 1,01 auch nicht, wenn der Gasstrom unterbrochen wurde; an der O_2-Seite hatte sich H_2O_2 gebildet. Zusatz von H_2O_2 zu der Zelle von 1,081 Volt erniedrigte die EMK auf 0,98, mit der Zeit stieg sie wieder auf 1,054 Volt. Offenbar stellt sich in beiden Fällen dasselbe Gleichgewicht zwischen O_2 und H_2O_2 ein mit einem Oxydationspotential von 1,054. — Zusatz von $H_2S_2O_8$ muß das Potential erhöhen, weil es aus Wasser O_2 entw. Wenig $K_2S_2O_8$ zu der O_2-Elektrode hinzugefügt, steigerte das Potential auf 1,122 Volt, wo es 5 Tage konst. blieb, wenn die Konz. des $H_2S_2O_8$ etwa 0,0002 n. war. Bei starker vorheriger Polarisation, die das Potential der Elektrode auf 1,4 erhöhte, wirkte H_2O_2 sofort erniedrigend auf unter 1 Volt, $H_2S_2O_8$ auf 1,305. Vf. glaubt daher, daß das hohe Potential, welches man an polarisierten O_2-Elektroden findet, der Entstehung von $H_2S_2O_8$ zuzuschreiben sei. Eine stark polarisierte Pt-Schwarz-Elektrode sank bald von 1,366 auf 1,073. Nimmt man als Temp-koeffizient der EMK —0,00141 an, so gehorcht die Rk. der Helmholtzschen Formel. — Zufügung von O_3 zur O_2-Elektrode ließ das Potential erst wenig sinken, dann stieg es auf 1,18 Volt, wo es konst. blieb. Vf. schließt sich Luther an, der den Vorgang der H_2O_2-Bildung auf eine intermediäre Entstehung von Pt-Superoxyd zurückführt, das ein hohes Potential unmittelbar nach der Ladung verursacht.

Eine Berechnung über die Dissoziation von HBr und HCl[1], anschließend an frühere Versuche[2] über die Dissoziation der HJ, aus der EMK der Halogen-Wasserstoffketten veröffentlichen Max Bodenstein und Arthur Geiger. Die EMK einer Cl_2-H_2-Kette gehorcht der Formel

$$\pi = \frac{RT}{2F}\left(\ln\frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} - \ln K\right);\; K = \frac{[H_2]_0[Cl_2]_0}{[HCl]_0^2}.$$

$[H_2]$.... sind die Konzz. während des Versuches, $[H_2]_0$.... nach Eintritt des Gleichgewichts, K also die Gleichgewichtskonst. Letztere erhält man, wenn man die EMK der Kette Cl_2 | HCl-Lsg. | H_2 mit bekannten Konzz. mißt. Aus den Messungen von Dolezalek[3] bei 30° erhält man als Mittelwert $\log K = -32,37$, d. h. $K = 42 \cdot 10^{-34}$, so daß HCl bei Zimmertemp. zu $6,6 \cdot 10^{-15}$ % zerfallen ist. Genau dieselbe Methode wie Dolezalek wandten Vff. zur Messung des K für die Rk. $2HBr \rightleftarrows Br_2 + H_2$ an. Die Dampfspannungsmessungen sind zwar nicht sehr genau, genügen aber zur Berechnung von K.

1) Z. Physik. Chem. **49**. 70—81.

2) Bodenstein, ib. **29**. 302. 3) Ib. **26**. 321; Jahrb. **5**. 110.

Vff. erhielten bei 30° log $K = 18{,}43$, $K = 3{,}8 \cdot 10^{-19}$, Diss. bei Zimmertemp. = ca. $6 \cdot 10^{-8}$ %. Vff. rechnen diese Zahlen für alle Tempp. um mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung $RT^2 d \ln K = -q dT$ vermittelst der Wärmetönungen

$$q_{HCl} = 42820 + 0{,}002\,T^2 \quad \text{und} \quad q_{HBr} = 24020 + 0{,}002\,T^2$$

(berechnet aus q für 18° und den Wärmekapazitäten) und erhalten:

$$\log K_{HCl} = -\frac{9318}{T} + 0{,}000437\,T - 1{,}07$$

$$\log K_{HBr} = -\frac{5244}{T} + 0{,}000437\,T - 1{,}25.$$

Demnach sind bei $T = 3263$ (ca. 3000° C.) 10% HCl und bei $T = 2311°$ (ca. 2000° C) 10% HBr zerfallen. Sehr sicher sind diese Zahlen nicht wegen der Unsicherheit der Wärmekapazitaten. Bei $T = 600$ (327° C.) gilt für die drei Wasserstoffsäuren

HCl . . . $\log K = -16{,}4$; $K = 42 \cdot 10^{-18}$; Diss. = 0,0000013 %
HBr . . . $\log K = -9{,}53$; $K = 3 \cdot 10^{-10}$; Diss. = 0,0034 %
HJ . . . $\log K = -1{,}866$; $K = 1{,}36 \cdot 10^{-2}$; Diss. = 18,9 %.

E. G. P. Bousfield veröffentlichte Versuche mit einem neuen Primärelement.[1] Die innere poröse Zelle des Elementes enthält C-Elektroden und Salpetersäure, die äußere NaOH-Lsg. und Zn. Benutzt man Lsgg. mit dem Maximum der Leitf., so hat die Zelle eine EMK von 2,6 Volt, die sehr konst. bleibt, z. B. gab eine kleine Zelle 0,8 Amp. 20 bis 25 Stunden lang. Eine andere kurzgeschlossene Zelle fiel innerhalb einer Stunde von 4,18 auf 2,61, in 2¼ Stunden auf 2,38, in 6 Stunden auf 1,75 Amp. Andere Säuren statt HNO_3 gaben zwar zum Teil eine höhere EMK, die aber nicht so konst. war; zwei C-Elektroden ergaben die EMK 1,35 Volt.

In der Diskussion macht W. R. Cooper auf die Nachteile der beiden Fll. HNO_3 und NaOH aufmerksam. Die hohe EMK der Zelle ist nur scheinbar, da sie schnell auf 1,8 bis 1,9 Volt fällt. Er schlägt vor, vergleichende Versuche zu machen, besonders mit einer Bichromatzelle. Swinburne erinnert an die Anregung von Swan, daß man zur Prüfung die Zelle in drei Fll. teilen soll, indem man zwischen die beiden Elektrodenräume einen Raum mit neutralem Salz, z. B. $NaNO_3$, einbaut.

J. Fr. Meyer bestimmte[2] die thermoelektromotorische Kraft von Nickelnitrat in organischen Lösungsmitteln. Zwei gleiche

1) Centr. Akk. 5. 98; Chem. N. 89. 201; Farad. Soc.
2) Phys. Rev. 19. 156 bis 165 (1904).

Elektrodenräume, verbunden durch einen Heber, enthalten eine Lsg. von $Ni(NO_3)_2$ in Aceton, Alkohol, Anilin oder Pyridin. Pt-Drähte dienen als Elektroden und sind durch Kochen in versch. Lsgg. und Glühen auf dasselbe Potential gebracht. Die beiden Elektrodenräume werden elektrisch auf versch. Temp. erwärmt und die EMK zwischen beiden gemessen. Der Vf. findet, daß in Anilin und Pyridin die Pt-Elektroden gleiches Potential behalten bis zu 80° Temp-unterschied. In Alkohol ist die erwärmte Elektrode erst positiv und wird dann negativ gegen die kalte, während in Acetonlsg. die warme Elektrode stets positiv ist. Die Kurven des Vf. zeigen, daß unerklärte Unregelmäßigkeiten vorliegen, und er glaubt, daß dies nur durch Polarisation hervorgerufen ist. Die Erscheinung scheint dem Ref. eine sehr komplexe zu sein, denn es treten auf: Thermoströme, Potentialänderungen der Elektrode wegen versch. Lsl. des O_2 in ihnen bei versch. Tempp., Änderungen der Wanderungsgschw. der Ionen, wahrscheinlich auch Änderung der Diss., und schließlich haben wir über die Vorgänge an den Elektroden, die doch allein für das Potential maßgebend sind, keine Kenntnis.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — D. Tommasi, Paris (Centr. Akk. 5. 25) gibt an, daß negative Platten sich im Licht schneller formieren lassen als im Dunkeln, positive Platten umgekehrt im Dunkeln rascher als im Licht. Als Beleg wird nur Unterschied in der Färbung der Platten angeführt, während über die allein maßgebenden Kriterien: Spannung, Gasentw., Säuredichte nichts gesagt wird. So muß man diesen Angaben zunächst noch skeptisch gegenüberstehen.

M. U. Schoop (Centr. Akk. 5. 113) bestätigt die Angaben Tommasis und weist darauf hin, daß er schon früher auf den Einfluß des Lichtes auf Superoxydplatten aufmerksam gemacht habe. Die A. F. A.-G. Berlin habe in ihren Vorschriften empfohlen, die Batterien vor Einwirkung des Lichtes zu schützen. Vf. vermutet, daß das Licht Einfluß auf die EMK hat.

Auf die unklaren Bemerkungen theoretischen Inhalts zu diesem Gegenstande von G. Rosset (Centr. Akk. 5. 85) braucht an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden.

Paul Bary (Ecl. el. 40. 361) steht auf dem Boden der Auffassung von Dolezalek bezüglich der Umkehrbarkeit. Er setzt den Vorgang im Bleiakk., in welchem bei der Ladung eine $PbSO_4$-Lsg. elektrolysiert wird, in Parallele zu der Elektrolyse anderer Metall-

salze, welche in der niedrigsten Oxydationsstufe vorhanden sind (wie Wismut, Kobalt, Kupfer, Eisen (?), Mangan). Bei diesen werde anodisch ein Superoxyd (Bedingungen vorausgesetzt, wo dieses beständig ist), kathodisch Metall abgeschieden. Der Vf. möchte indessen nicht Aufladung des Metallions zur höheren Stufe mit daran anschließender Hydrolyse, welche zum Superoxyd führt (Le Blanc, Elbs), annehmen, sondern Oxydation durch den „naszierenden Sauerstoff". Er nimmt an, daß die anodische Superoxydbildung um so rascher erfolgt, je lsl. das $PbSO_4$ im Elektrolyten ist. Da dessen Lsl. durch Zusatz von $MgSO_4$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, durch starke Verd. der Säure und Erhöhung der Temp. erhöht wird, so befördern derartige Elektrolyte die anodische PbO_2-Bildung. In der Tat sind auch derartige Mittel wiederholt als vorteilhaft vorgeschlagen worden. Vf. findet am Ende der Entladung stets $PbSO_4$ im Elektrolyten, nachweisbar durch Fällung mit Alkohol, am Ende der Ladung dagegen findet er kein $PbSO_4$. Daß die Superoxydmasse nach der Formierung ein zusammenhängendes Ganze bildet, erklärt sich eben aus dem Umstande, daß das aus der $PbSO_4$-Lsg. niedergeschlagene PbO_2 die Masseteilchen miteinander verkittet. Durch Zusatz von Na_2SO_4 kann die Kapazität einer Zelle um 15 % erhöht werden. Vf. sieht hierin gleichfalls eine Wirkung der höheren $PbSO_4$-Konz. Es ist dagegen einzuwenden, daß bei der Entladung, bei welcher sich $PbSO_4$ bildet, eine Erhöhung von dessen Konz. den Vorgang beeinträchtigen müßte.

Alkalischer Akkumulator. — M. U. Schoop (Centr. Akk. 5. 169, 181, 195) hat die Gewichtsänderungen bei Ladung und Entladung an jeder der beiden Elektroden eines Nickelsuperoxyd-Eisen-Alkali-Akk. in der Weise gemessen, daß er die Elektroden an einer empfindlichen Wage aufhängte, durch deren Metallschneiden der Strom zu- resp. abgeführt wurde. Spannung und Stromstärke wurden notiert. Die Versuchsanordnung ist sehr interessant und verspricht wertvolle Resultate bezüglich der chem. Vorgänge und der Diffusionsvorgänge an den beiden Elektroden. Indessen wird man der Deutung, welche der Autor seinen Beobachtungen gibt, kaum beipflichten können. Derselbe findet bei der Eisenplatte für den Hauptteil der Entladung (die Entladungsspannung bleibt während des Hauptteiles auf 1,20 Volt, um danach jäh auf 1,10 Volt zu fallen) eine durchschnittliche Gewichtszunahme von 0,44 g pro Amperestunde bei schwachen Stromdichten, bei starken Stromdichten mehr als die Hälfte weniger. Der Vorgang $Fe \rightarrow FeO$ würde eine Zunahme von 0,3 g

pro Amperestunde erfordern. Das bei der geringen Stromdichte erhaltene Plus schiebt Vf. auf verminderten Auftrieb infolge Kontraktion der Fe-Masse beim Übergang in FeO. Zutreffender dürfte die Erklärung die sein, daß der Vorgang $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ stattfindet (theoretische Zunahme 0,63) und daß das Defizit von der beträchtlichen Dilatation der Elektrodenmasse herrührt. Die Verd. der Lauge in den Poren bringt einen weiteren Gewichtsverlust hervor, welcher bei großen Stromdichten (s. o.) sehr beträchtlich ist. Nach Stromunterbrechung macht sich die Rückdiffusion des KOH in das Platteninnere durch eine rasche Gewichtszunahme erkennbar. Bei der Nickelsuperoxydplatte, deren Entladungskurve eine der der Fe-Elektrolyse ähnliche Form hat, findet der Autor gleichfalls eine Zunahme bei der Entladung, während er eine Abnahme von 0,3 g/Amp.-Std. erwartet; er schließt daraus wiederum auf Kontraktion der Elektrodenmasse. Die Zunahme erklärt sich offenbar zwanglos, wenn man den Vorgang $Ni_2O_3 \rightarrow 2\,Ni(OH)_2$ (theoretische Zunahme 0,8 g pro Amperestunde) oder andere Vorgänge, bei welchen Wasseraufnahme stattfindet, annimmt und die weitere Annahme macht, daß eine Dilation der Masse erfolgt. Am Ende der Entladung der Elektrode macht die Gewichtsvermehrung einer Gewichtsverringerung Platz, was sowohl auf Bildung metallischen Ni's, als auch auf Gasblasenbildung zurückgeführt werden kann. Nach Stromunterbrechung tritt eine langsame Gewichtsabnahme ein infolge Diffusion der konz. Lauge aus der Platte ins Innere der Zelle. Endlich entlädt der Autor ein Plattenpaar, welches sich in einem Dilatometer befindet. Er beobachtet eine Vol-verminderung von 0,16 ccm pro Amperestunde, welche auf Kontraktion der Masse zurückgeführt wird, welche aber wohl besser durch die Annahme erklärt wird, daß H_2O aus dem Elektrolyten unter Hydratbildung austritt. Die Untersuchungsmethode des Vf. hält Ref., wie gesagt, für einen sehr aussichtsreichen Weg zur Erforschung der Vorgänge im Akk., und es ist zu hoffen, daß sich bei Kenntnis der spez. Gewichte der versch. in Betracht kommenden Verbb. aus den Gewichtsänderungen auf die chem. Verbb., welche sich bei der Arbeit der Zelle bilden, wird schließen lassen.

Über weitere die Theorie der Akkk. betreffende Arbeiten s. den technischen Teil.

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Zersetzungsspannungen.

Eine sehr ausgedehnte Veröffentlichung über Polarisation von Elektroden[1] liegt von E. Rothé vor, in der er zunächst die versch. theoretischen Auffassungen über Polarisation unter versch. Bedingungen bespricht, die Kondensatortheorie, die thermodynamische und elch. Er weist besonders auf die Wichtigkeit der Rkk. hin, die bei einer EMK unterhalb der Zers-spannung auftreten und den Reststrom unterhalten. Experimentell untersuchte Vf. zunächst die Erscheinungen an Elektroden aus Pt, Au und Pd. Stromstärke und die Polarisations-EMK wurden gemessen, letztere teilweise mit einem registrierenden App. Elektrolyt war H_2SO_4 oder HCl, als Elektroden dienten eine kleine leicht und eine große schwer polarisierbare. Im allgemeinen sind die Versuche aus älteren deutschen Veröffentlichungen bekannt; sie lassen sich sämtlich mit der heute wohl allgemein angenommenen Auffassung erklären, daß neben der kondensatorischen Ladung die chem. Vorgänge an den Elektroden die Polarisation hervorrufen, und daß es bei den unangreifbaren Elektroden die Gase sind, die sich in den Metallen lösen, so daß diese das der betr. Gaskonz. entsprechende Potential des Gases annehmen. Vf. kommt zu demselben Resultat, nur daß er keine Lsg. der Gase in den Metallen annimmt, sondern Bildung von Hydrid und Oxyd, z. B. Pt-Hydrid und Pt-Oxyd. Von den zahlreichen Einzelbeobachtungen des Vf. nennen wir folgende: Kathodische und anodische Polarisation können sehr versch. sein, indem die kathodische Polarisation schneller fortschreitet, wie die Kurven zeigen, die das Fortschreiten der Polarisation der kleinen Elektrode mit der Zeit darstellen. Die allgemeine Gestalt der Kurven — sie haben natürlich die Form von Sättigungskurven — ist unabhängig von der polarisierenden EMK. Natürlich kann die kleine Elektrode vollkommen polarisiert sein, wenn es die große noch nicht ist, und dann entsteht oft an ersterer Gas bereits unter 1 Volt; diese Gasentw. hört aber auf, sowie die andere Elektrode auch vollkommen polarisiert ist. Nimmt man letztere heraus und glüht sie, so erscheint die Gasentw. an der anderen wieder. Vf. fand sichtbare Gasentw. an beiden Elektroden in H_2SO_4 erst bei 1,55 bis 1,57 Volt, und zwar war diese Gasentw-Spannung unabhängig von der Konz.

1) Ann. chim. phys. (8) 1. 215 bis 337, 433 bis 553; Auszug Écl. él. 40. 239 bis 240.

der Säure. (Das ist nach der Nernstschen Formel vorauszusehen, weil die Absch-spannung des H durch erhöhte Konz. der H˙-Ionen um ebensoviel erniedrigt wird, wie die Absch-spannung des O erhöht wird, da die Konzz. von $^1/_2$ O'' und H˙ nach dem Massenwirkungsgesetz in konst. Verhältnis stehen.) Bei HCl ist die Gasentw-spannung um so niedriger, je höher die Konz. ist (ebenfalls eine Folgerung der Nernstschen Formel, denn durch die größere Konz. wird die Absch-spannung beider erniedrigt). Wird bei ungleichen Elektroden die Zers-spannungskurve aufgenommen, so erhält man nur dann den Knickpunkt bei 1,1 Volt, wenn man die Stromstärke sofort nach der Spannungserhöhung mißt; wartet man dagegen nach jeder Spannungserhöhung bis zur Konst. des Stromes und trägt diese Stromstärken als Funktion der Spannung ein, so erhält man diesen Knickpunkt nicht. Vf. schließt daraus, daß der Knickpunkt bei 1,1 Volt nur der ungleichen Polarisierbarkeit der Elektroden zuzuschreiben sei. — Au und Pd verhalten sich ähnlich, nur liegt die Polarisationskurve (kathodisch) des Au über der des Pt, weil das Au weniger H_2 bis zur Sättigung aufnimmt, diejenige des Pd unter der des Pt, weil Pd mehr H_2 aufnimmt. Eine scheinbare Elektrolyse, wie beim Pt, war beim Pd bei 1,1 Volt nicht zu bemerken, wohl aber bei Au. Vf. zieht aus seinen Versuchen den nicht neuen Schluß, daß die Voltameter sich wie wirkliche Sekundärelemente verhalten.

Weiter machte Rothé ähnliche Versuche an Hg-Elektroden, indem er als kleine Elektrode die Oberfläche einer in ein Glasrohr eingeschlossenen Hg-Säule benutzte. Das Hg verhält sich qualitativ wie Pt, aber die geringere Lsl., aber größere Diffusionsgschw. der Gase im Hg, sowie die Angreifbarkeit bedingen kleine Verschiedenheiten. Der Ladungsstrom bleibt einige Zeit konst. infolge der Diffusion des H ins Hg, wenn letzteres Kathode ist, nimmt dann aber sehr schnell ab, weil das Hg schnell an H gesättigt ist. Diese Abnahme muß um so langsamer sein, je leichter das Kathodenmetall den H absorbiert, wie die flacheren Kurven bei Pt und Pd zeigen. Vf. bespricht dann den Einfluß der Elektrokapillarität auf das Verhalten des Hg.

E. W. Smith (Anwendung der Thermodynamik auf die Berechnung von EMKK)[1] glaubt, daß die Überspannung in der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung durch das zweite Glied $T\frac{dE}{dT}$ berücksichtigt ist. Gahl macht ihn in der Diskussion darauf auf-

1) Trans. Amer. Elch. Soc.; Elch. Ind. 2. 97.

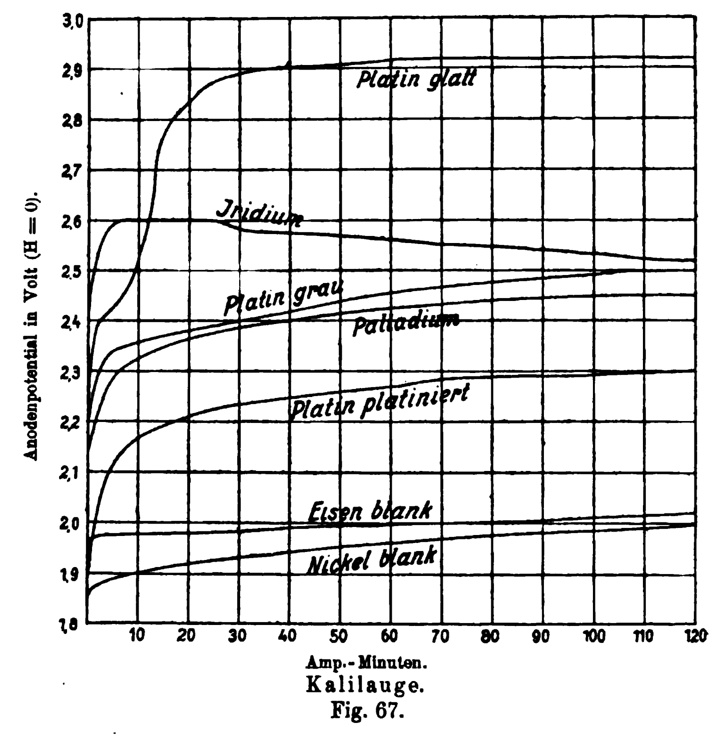
merksam, daß, bevor man solche Theorien aufstellt, man über die Reversibilität der Gasentw. orientiert sein muß, da die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung nur auf reversible Vorgänge anzuwenden ist.

Emil Bose[1] erinnert in einer Notiz Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden an seine Dissertation[2], in der die von Luther und Brislee[3] beobachteten Erscheinungen bei der Chlorabsch. und der horizontale Teil der Zers-spannungskurve bereits in ähnlicher Weise diskutiert seien wie jetzt von Luther und Brislee; ferner daran, daß dieselbe Erscheinung z. B. auch beim Br auftrete. Auch beim Cu verrät die Kurve deutlich das Stattfinden zweier Vorgänge. Übrigens können ähnliche Erscheinungen durch Ausbildung von Übergangswidd. auftreten.

Die von Förster und Müller[4] früher beschriebene Erhöhung des anodischen Potentials im Laufe einer anodisch Gas ergebenden Elektrolyse wurde im Berichtsjahre von F. Förster und A. Piguet[5] in einer Arbeit Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung eingehender untersucht. Das Potential steigt bei konst. Stromdichte (bei konst. Potential sinkt die Stromstärke) zuerst schnell, dann langsamer bis zu einem konst. Endwert. Vff. verfolgten das Potential von Anoden aus glattem Pt, aus Pt mit grauem Pt-Schwamm (durch Ausglühen von Pt-Schwarz) überzogen, aus schwarz platiniertem Pt, aus Ir, Pd, Ni und Walzeisen, indem sie mit 1 Amp. bei 15° polarisierten; als Elektrolyt diente 2 n. KOH oder 2 n. H_2SO_4, letzteres nur bei Pt, Ir und Pd. Die Figg. 67 und 68 zeigen den Verlauf des Potentials mit der Elektrolysierzeit; Stromdichte war 0,033 Amp/qcm. Außer den aus den Figg. zu ersehenden Tatsachen sind noch folgende zu erwähnen: Ir bildet ein Maximum, welches durch die Auflsg. des Ir in beiden Elektrolyten verursacht wird; das KOH wird gelb und scheidet beim Neutralisieren Iridiumsuperoxyd ab; die H_2SO_4 wird rot infolge eines vierwertigen Ir-Salzes. Pd gibt Oxyd, welches die in Fig. 67 gezeichnete Kurve vollkommen ändert, so daß sie der für Ni und Fe ähnlich wird, wenn das Oxyd so reichlich vorhanden ist, daß es die ganze Platte bedeckt. Das Ni behält seinen Glanz vollkommen bei. Fe überzieht sich mit einer dünnen Oxydschicht. Co, welches sich in KOH mit Kobaltsesquioxyd überzieht, behält ein noch niedrigeres Potential als Ni. Man hat wohl zu unterscheiden

1) Z. physik. Chem. **49**. 227 bis 228.
2) Z. Elch. **5**. 153; Jahrb. **5**. 161.
3) Z. physik. Chem. **45**. 216; Jahrb. **10**. 392.
4) Z. Elch. **8**. 515; Jahrb. **9**. 330.
5) Ib. **10**. 714 bis 727.

zwischen der Überspannung, die zur ersten O_2-Entw. nötig ist, und der Überspannung während der Elektrolyse. Nach Haber[1] wird dieser Potentialanstieg durch eine adsorbierte Gasschicht verursacht, die als eine Verstärkung des zwischen Elektrolyt und Elektrode stets anzunehmenden Dielektrikums anzusehen ist und die zu ihrer Ausbildung einer gewissen Zeit bedarf. Die Versuche der Vff. stützen diese Auffassung Habers durchaus, u. a. die Tatsache, daß dieser Potentialanstieg nur eintritt, wenn der Strom primär Gasabsch. hervorbringt. Temp-



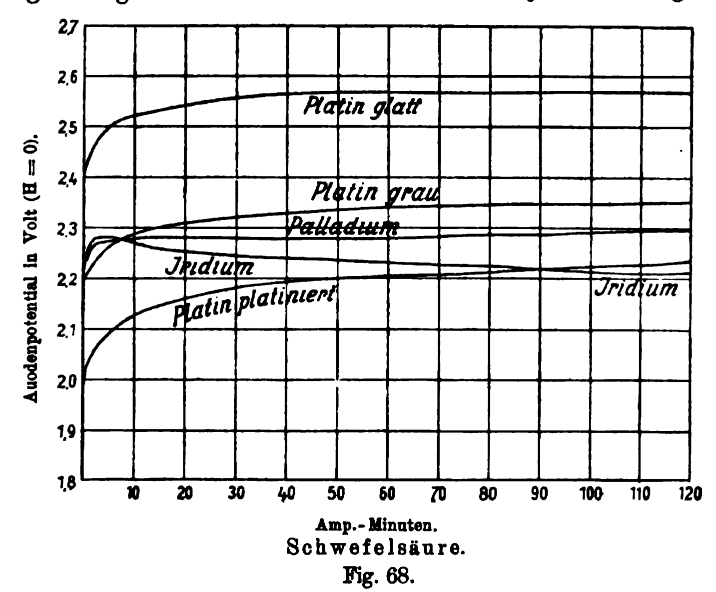
Kalilauge.
Fig. 67.

erhöhung schwächt den Anstieg. An rauhen Elektroden ist die Gasschicht geringer, haftet aber so fest, daß das hohe Potential z. B. an mattem Pt auch nach der Stromunterbrechung noch eine Zeitlang bleibt. Der Einfluß des Elektrolyten, der aus dem Vergleich der Figg. 67 und 68 hervorgeht, bleibt noch aufzuklären. Platinierung erschwert die Bildung der Gasschicht, deshalb ist die $H^{\cdot}$-, Cl'- und Br'-Entladung an platiniertem Pt umkehrbar bei Potentialen, wie sie diesen Stoffen zukommen. Folgende Tabelle gestattet dies zu erkennen und gibt zugleich einen Vergleich zwischen den beiden Arten von Überspannung (alle Zahlen bedeuten Volt für $H^{\cdot} \rightarrow H = 0$).

1) Z. Elch. 8. 539; Jahrb. 9. 332.

Sauerstoffentwicklung			Wasserstoffentwicklung			
Anodenmaterial	Zur O_2-Entw. mindestens erforderliche Spannung	Spannung[1] bei $D_A = 0{,}068$ Amp/qcm in 2n. KOH bei 15° nach 2 Stunden	Kathodenmaterial	Zur H_2-Entw. mindestens erforderliches Kathodenpotential in $^1/_1$ n. H_2SO_4[2]	Kathodenpotential in $^2/_1$ n. H_2SO_4 bei $D_K = 0{,}04$ Amp/qcm	= 0,125 Amp/qcm
Ni, glatt	1,35	2,00	Pt, plat.	+ 0,005	+ 0,05	+ 0,07
Fe, „	1,47	2,02	Pt, glatt	0,07	—	—
Pt, plat.	1,47	2,30	Au	0,055	0,86	0,96
Pd, glatt	1,65	2,45	Ni	0,1	0,64	0,74
Pt, „	1,67	2,92	Cu	0,1	0,67	0,79
			Sn	0,43	1,08	1,16
			Cd	0,48	1,18	1,23
			Pd	0,35	1,26	1,35
			Hg	0,43	1,25	1,32

J. W. Richards[3] entwickelt in einem Vortrage „Composite Voltage“ folgende Ideen. Die für die Elektrolyse einer Lsg. nötige



Schwefelsäure.
Fig. 68.

Energie verteilt sich zwischen der aus der Wärmetönung zu berechnenden Energie der durch den Strom hervorgerufenen chem. Rk. und der Jouleschen Wärme. (Das ist unrichtig; denn bekanntlich können Wärmetönung und freie Energie sogar entgegengesetzte Vor-

1) Für Joulesche Wärme ist von den Beträgen höchstens 0,17 Volt abzuziehen.

2) Mittelwerte zumeist aus den gut übereinstimmenden Versuchsreihen von E. Müller (Z. anorg. Chem. 26. 1; Jahrb. 8. 292) und Coehn und Dannenberg (Z. physik. Chem. 38. 616; Jahrb. 8. 289).

3) Elch. Ind. 2. 95 bis 96.

zeichen haben.) Wenn man eine NiCu-Legierung anodisch auflöst und Cu kathodisch fällt, so kann man die nötige Spannung berechnen, indem man die Wärmetönung der Rk. durch die Anzahl Coulombs dividiert. Diesen Wert nennt Vf. composite Voltage. Die Bedeutung dieses Ideenganges hat Ref. leider nicht ergründen können.

In einem anderen Vortrag[1] (Composition and resolution of voltages) findet Vf. für die Spannung, die nötig ist, um aus einer Cu-Fe-Ni-Zn-Legierung das Cu zu raffinieren, den Wert —0,065 Volt, d. h. man bekommt elektrische Energie dabei. Ferner erörtert Redner in ähnlicher Weise den Fall, wo die Anode rein ist, auf der Kathode aber mehrere Metalle niedergeschlagen werden. In der Diskussion stellen sich Addicks und Reeds auf den Standpunkt von Richards; letzterer erklärt, das „Gesetz" von Richards in allen seinen Folgerungen experimentell bestätigt gefunden zu haben. Gahl, Hering und Mott weisen auf die Fehler in Richards' Anschauungen hin.

Elektrolyse; Allgemeines.

W. Ostwald bespricht in einem Vortrag über Elektrolyse und Katalyse[2] die sekundären Vorgänge. Bekanntlich sind es nicht immer dieselben Ionen, die den Strom transportieren und an der Elektrode abgeschieden werden. Ebenfalls bekannt ist, daß durch die Absch. die Fl. in der Nähe der Elektroden sich ändert, wodurch Polarisation hervorgerufen wird, und daß durch Diffusion und Nachlieferung der verschwundenen oder Fortschaffung der entstandenen Ionen infolge chem. Rkk. dieser Polarisation entgegengewirkt wird, z. B. Wiederherst. des Gleichgewichtes durch Diss. usw. Mit derselben Stromdichte muß die Polarisations-EMK um so größer werden, je kleiner die Konzentration der aktiven Ionen von vornherein ist. Bei H_2SO_4 und KOH nimmt die Anodenfl. resp. die Kathodenfl. an Elektrolyt in demselben Maße zu, wie die andere Fl. abnimmt, vorausgesetzt, daß die sekundären Rkk. $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$ und $2OH = H_2O + O$ im Vergleich zu den anderen Vorgängen sehr schnell verlaufen. Trifft die letzte Bedingung nicht zu, so treten viele neue Fragen auf. Bei der O_2-Entw. kann nun auch die Entladung dadurch zustande kommen, daß O''-Ionen entladen und schnell genug nachgeliefert werden; aber es ist in diesem Falle nicht zu entscheiden, welche Rk. eintritt, weil sich stets das Gleich-

1) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 89; Elch. Ind. 2. 178 bis 179.

2) Trans. Elch. Soc. 6. 187 bis 195; Elch. Ind. 2. 393.

gewicht $2OH' \rightleftarrows O'' + H_2O$ schnell genug einstellt. Wenn wir ein Mittel hätten, diese letzte Rk. zu verlangsamen, so würden wir entscheiden können, ob die Rk. an der Anode primär $O'' \rightarrow O$ oder sekundär $2OH' \rightarrow H_2O + O$ ist; denn im ersten Falle müßte die Verkleinerung der O''-Konz., im zweiten die der OH'-Konz. eine besonders starke Vergrößerung der Polarisation hervorrufen. Allgemein müssen wir, abgesehen von obigem Beispiel, durch Zufügung negativer oder positiver Katalysatoren erreichen können, daß von zwei möglichen Elektrodenvorgängen derjenige eintritt, den wir wünschen. Wenn wir ferner wissen, daß irgendein Katalysator auf irgendeine Rk. wirkt, dann aber sehen, daß die Wirkung bei der Elektrolyse ausbleibt, so können wir schließen, daß diese Rk. nicht an dem Elektrodenprozeß beteiligt ist. — Die einfachsten Rkk., z. B. die Rk. $Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag$, sind nicht so einfach wie sie aussehen, und zwar auf Grund einer von Ostwald gegebenen Regel, daß ein System, welches von einem Zustand in einen anderen übergeht, zuerst einen unstabilen dazwischen liegenden Zustand annimmt, der dann Schritt für Schritt in den stabilen Endzustand übergeht. Bei der Rk. $Ag^{\cdot} \rightarrow Ag$ bildet sich erst eine Auflsg. von metallischen Silberatomen im Wasser, und diese gehen dann erst in die stabile Form des weißen Ag über. An der Kathode entsteht ein bestimmtes Verhältnis von Ag-Ion zu gelöstem Ag-Metall, und dies Verhältnis bestimmt das Potential nach einer Formel, die derjenigen von Peters für Ferro-Ferri-Mischungen analog ist. Je schneller die Umwandlung von gelöstem Ag-Metall in weißes Metall ist, desto kleiner ist die Konz. des gelösten Ag und desto kleiner ist das zur Rk. $Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_{\text{gelöst}}$ nötige Potential. Ähnlich ist es bei sekundären Rkk. Bei der Elektrolyse von konz. H_2SO_4 bildet sich zunächst $H_2S_2O_8$, deren Vorhandensein wir aber nicht merken, wenn durch Anwesenheit von Pt, das auf die Zerfallrk. des $H_2S_2O_8$ stark katalytisch beschleunigend wirkt, der Zerfall in H_2SO_4 und O schnell geht. Ähnlich müßten wir durch Zusatz negativer Katalysatoren bei allen elektrolytischen Rkk. ein Zwischenprodukt fassen können, ein Weg zu vielen neuen Entdeckungen. Vf. führt keine Beispiele weiter an, macht aber darauf aufmerksam, daß in seinem Institut dieses Gebiet von Luther in Angriff genommen ist.

Im Anschluß an diesen Vortrag gibt C. J. Tatcher[1] in einer Veröffentlichung über katalytische Wirkung bei der Elektrolyse einen Auszug seiner auf S. 455 besprochenen Arbeit über Oxydation von Natriumthiosulfat.

1) Elch. Ind. 2. 452 bis 454.

Die gesamten, ziemlich komplexen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen lassen sich, wie F. Förster und G. Coffetti zeigen[1], vollkommen mit Hilfe der Betrachtung des Gleichgewichtes $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ beschreiben. Eine in n. $CuSO_4$-Lsg. tauchende Pt-Kathode läßt Strom durch bei 0,1 Volt unterhalb des Cu-Potentials. Frl. Heiberg[2] hielt Entladung von $Cu^{\cdot}$-Ionen für die Ursache, Abel[3] die Entladung $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$. Förster und Seidel[4] fanden und Th. Richards, Collins und Heimrod[5] bestätigten, daß bei der Elektrolyse der $CuSO_4$-Lsgg. neben dem Vorgange

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

an der Kathode der Nebenvorgang

$$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

eintritt, aber nur so lange, bis in der Lsg. an der Kathode das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ erreicht ist. Die Entstehung des Cu_2SO_4 wird durch Temp-steigerung und durch zwei die $Cu^{\cdot}$-Konz. vermindernde Vorgänge begünstigt: Hydrolyse nach der Formel

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4 \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

und die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O \quad . \; . \; . \quad (4)$$

Je niedriger die Stromdichte, also je negativer das Kathodenpotential ist, um so mehr überwiegt Vorgang 2, und zwar so, daß bei sehr niederer Stromdichte aus neutraler $CuSO_4$-Lsg. auf der Pt-Kathode nur Cu_2O niedergeschlagen wird. Nach Luther[6], Bodländer[7] und Abel[8] ist in einer mit Cu_2SO_4 im Gleichgewicht befindlichen, 1 Mol $CuSO_4$ im Liter enthaltenden $CuSO_4$-Lsg. bei 25° die Konz. des $Cu^{\cdot} = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$, wenn das Cu_2SO_4 darin als vollkommen diss. angesehen wird, und deren Potential beträgt gegen eine Cu- wie gegen eine Pt-Elektrode $\varepsilon_h = -0{,}316$ Volt. Ist das Gleichgewicht nicht vorhanden, so wird der Kathodenvorgang so sein, daß das System dem Gleichgewicht näher kommt. Ist die $Cu^{\cdot}$-Konz. zu klein, so wird Vorgang (1), ist sie zu groß, so wird der Vorgang

$$Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

1) Z. Elch. **10**. 736 bis 741.
2) Ib. **9**. 137; Jahrb **10**. 401.
3) Z. Elch. **9**. 268; Jahrb. **10**. 401.
4) Z. anorg. Chem. **14**. 119; Jahrb. **4**. 18.
5) Z. physik. Chem. **32**. 321; Jahrb. **7**. 25.
6) Z. physik. Chem. **34**. 488; **36**. 395; Jahrb. **7**. 209, **8**. 207.
7) Z. Elch. **7**. 160; Jahrb. **7**. 199.
8) Z. anorg. Chem. **26**. 391; Jahrb. **8**. 213.

vorzugsweise stattfinden. Beim Gleichgewicht wird Vorgang (1), daneben aber (5) eintreten, und zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes auch (2), d. h. die Menge des Niederschlages ist so groß, als ob sich nur $Cu^{\cdot\cdot}$ zu Cu entlüde. Treten nun (3) und (4) ein, so muß (2) erheblicher werden, d. h. die Cu-Menge wird kleiner als dem Faradayschen Gesetz für $Cu^{\cdot\cdot}$ entspricht. Unterhalb des Cu-Potentials wird der Reststrom durch die Vorgänge (3) und (4) und den dadurch nötig werdenden Ersatz von $Cu^{\cdot}$ mittels (2) unterhalten, es entsteht Cu_2O, besonders reichlich bei 70 bis 90°. Vff. elektrolysierten bei dieser Temp. eine saure oder neutrale $CuSO_4$-Lsg., und bestimmten das Kathodenpotential, indem sie den zur Dezinormalelektrode (Potential = — 0,337 Volt) führenden Heber an die Mitte der Kathode andrückten. Der Elektrolyt wurde gerührt. Die Gewichtszunahme der Elektrode und der Cu-Gehalt des Niederschlages wurden bestimmt; meist bestand derselbe aus wohlausgebildeten Kupferoxydulkristallen. Es fand sich, daß unterhalb des Cu-Potentials stets Vorgang (2) eintritt, in neutraler Lsg. unter Bildung von Cu_2O, in saurer Lsg. schied sich nichts auf der Elektrode ab, das entstehende Cu_2SO_4 wird durch den Luftsauerstoff stets wieder oxydiert. Eine Tabelle zeigt den Einfluß des Säuretiters auf das zur Aufrechterhaltung einer gewissen Stromdichte nötige Potential, auf den Cu-Gehalt des Niederschlages, und den Einfluß der Temp. Die Versuche bestätigen durchaus die oben ausgeführte Theorie des Vorganges.

Auch die Vorgänge an der Anode sind vollkommen durchsichtig. Die drei möglichen Vorgänge

$$Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$
$$Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} \quad \ldots\ldots \quad (7)$$
$$Cu^{\cdot} + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

werden so zusammenwirken, daß das Gleichgewicht zwischen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$ und Cu hergestellt resp. aufrechterhalten wird, letzteres, indem die drei Vorgänge nebeneinander hergehen. Immer aber wird infolge Vorgang (4) stets zu wenig $Cu^{\cdot}$ vorhanden sein, und es wird mehr Cu aufgelöst, als dem Vorgang (7) entspricht, und die Konz. an $CuSO_4$ wächst auf Kosten der H_2SO_4. Temp. und Stromdichte wirken hier auch der Theorie entsprechend. Dazu kommt aber, daß unmittelbar an der Anode der Gehalt an $Cu^{\cdot}$ wegen der hohen Konz. des $CuSO_4$ höher wird, als im übrigen Elektrolyten beständig ist; deshalb tritt der weitere Vorgang $2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ ohne Mitwirkung des Stromes in Aktion; das ist um so erheblicher der Fall, je höher die Stromdichte ist. Wenn sich das so entstehende Cu an der Anode absetzt (eine scheinbar paradoxe Erscheinung in

der Art der von Luther[1] beschriebenen), so tritt die von Wohlwill[2] beobachtete Tatsache in Erscheinung, daß die Menge des anodischen Kupferschlamms und zugleich die Abnahme der Anode geringer wird.

In einer Veröffentlichung Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen stellt C. Klüpfel[3] zunächst eingehend die bisherigen Arbeiten zusammen, die sich auf die Absch. von Stoffen an der Grenzfläche zwischen Fl. und Gas, sowie überhaupt auf die Elektrolyse mit Hilfe des Stromes einer Elektrisiermaschine beziehen. Zweck der Arbeit ist, zu versuchen, ob die Absch. an der Grenzfläche zwischen Lsg. und Dampfraum dem Faradayschen Gesetz gehorcht, erstens wenn die Kathode in der Fl. steht, die Anode sich über derselben befindet, zweitens umgekehrt. In einem Becherglase befand sich ein Glasrohr, welches unten mit einer mittels Kolophoniumwachs eingesetzten Diaphragmenplatte verschlossen war. Die Lsg. war eine 20proz. KJ-Lsg.; gleichzeitig eingeschaltet war ein Jod- oder Silbervoltameter. Das Jod wurde mit Thiosulfat, die Kalilauge mit Jodeosin, welches sich für diesen Fall sehr gut bewährte, titriert. Zuerst ergab sich an der Grenze des Dampfraumes stets sehr viel mehr Jod (auch wenn die Kathode im Dampfraum war), als dem Faradayschen Gesetz entsprach, was auf die Bildung oxydierender Substanzen infolge der Entladung zurückzuführen ist. Darum wurde in den Dampfraum ein starker H_2-Strom zwischen Anode und KJ-Lsg. geblasen und durch Anbringung eines Diaphragmas aus Glas bezw. Glimmer, dessen Unterseite von der Fl. benetzt wurde, die Berührungsfläche zwischen Lsg. und Dampfraum möglichst verkleinert. Es ergab sich, sowohl wenn die Kathode als auch wenn die Anode im Dampfraum stand, eine vollständig äqu. Absch. von Jod und Bildung von KOH. Der Vf. glaubt, daß die Ionen an der Grenzfläche entladen werden, und daß ihre Ladungen als Elektronen in den Dampfraum eintreten, wo sie infolge des „Ionenstoßes“ (J. J. Thomson) die Moll. des Gases bezw. Dampfes weiter ionisieren. Dadurch entsteht O_3, NO, H_2O_2 usw. Deshalb fand der Vf. auch, daß die Bildung dieser Oxydationsstoffe um so stärker ist, je größer die Entfernung zwischen Elektrode und Fl-oberfläche. — Im zweiten Teil der Arbeit behandelt Vf. das „Richarzsche Phänomen“. Taucht man einen mit dem positiven Pol einer

1) Z. Elch. 8. 647; Jahrb. 9. 367.

2) Z. Elch. 9. 311; Jahrb. 10. 431, 683.

3) Diss. Marburg 1904; vgl. auch Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. d. ges. Naturwiss. in Marburg, 1903.

Stromquelle verbundenen Pt-Draht langsam in H_2SO_4, in der eine Pt-Kathode steht, so umhüllt er sich mit einer Gasschicht; es entweicht wenig O_2, an der Kathode aber die dem Strom entsprechende Menge H_2. Das Phänomen tritt auch auf, wenn man den Draht vor Stromschluß eintaucht und die Spannung genügend erhöht, aber dann erst bei viel höherer Spannung. Der Draht wird heiß; alle Versuche weisen darauf hin, daß die Erscheinung eintritt, wenn die Fl. in der Nähe des Drahtes infolge des Stroms auf ihren Siedepunkt erwärmt wird. Vf. untersuchte die dabei entstehenden Gase. Bei einer Anode aus einer $6^1/_2$ cm langen Pt-Drahtschleife und einer Kathode aus einem Bleizylinder erhielt Vf. mit 60 Volt folgende Gasvolumina:

Kathode	21,5	19,4	22,6	23,5
Anode ursprünglich	12,28	12,2	13,5	14,9
„ nach Beseitigung des Knallgases	10,84	9,82	11,39	11,97.

Das anodische Gas ist also, da der übrigbleibende Teil die Hälfte des Kathodenwasserstoffes ist, offenbar eine Mischung aus elektrolytisch abgeschiedenem O_2 und durch die Wärme entstandenem Knallgas. Erzeugt man das Phänomen an der Kathode, so sind die Verhältnisse dieselben, nur daß an der großen Anode O_2, an der kleinen Kathode die äqu. Menge H_2, gemischt mit Knallgas entsteht. Oft tritt in der Gashülle ein Leuchten auf, das starke Fluoreszenserscheinungen zu erregen vermag; bei Anwesenheit von etwas Chininsulfat in der H_2SO_4 leuchtet die Fl. grünlich-blau. Vf. glaubt, daß das Knallgas durch Ionenstoß entstanden ist, wenn die Ionen die Wasserdampfhülle durchschreiten. An der Elektrode, die das Phänomen zeigte, entstand stets S als feines schmutziggelbes Pulver, aber bei weitem nicht so viel, wie Gehrke bei seinen ungleich kleineren Stromdichten erhalten hat.[1]

Einige bei Gelegenheit von Versuchen über elektrolytische Druckerei gemachte Beobachtungen über die Wirkung des Stromes auf dünne elektrolytische Filme beschreibt Ch. R. Darling.[2] Eine Kohle- oder Metallplatte bildete die Anode, darauf wurde ein Druckballen gelegt, der aus einigen Blättern feuchten Löschpapieres bestand, auf diese kam das Versuchsblatt, welches den elektrolytischen Film trägt, und darauf das zu reproduzierende kathodische Bild oder die Münze. Spannungen von 6 bis 200 Volt wurden angewandt. Um ein deutliches Bild der Vorlage zu bekommen, ist es nötig, den Gehalt der Lsg. nicht zu groß zu nehmen. $AgNO_3$-Lsg. gab ein

1) Verh. Phys. Ges. 5. Nr. 15; Jahrb. 10. 445.

2) Vortrag vor der Far. Soc. 21. 3. 04.

deutliches, bleibendes, schwarzes Bild der Vorlage, aber das Papier wurde dunkel; $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ lieferten Bilder, die nach einiger Zeit verschwanden; dasselbe Resultat wurde, wider Erwarten, mit Pb, Hg-Salzen und Bi erhalten. Die besten Bilder erhielt man mit Mn-Salzen. Wenn es mit destilliertem Wasser befeuchtet war, so erhielt das Papier, welches keine wäss. Salzlsg. enthielt, die Eigenschaften einer exponierten photographischen Platte. Behandelt man es mit Ag-Salz, so erhält man ein vollkommenes Bild der Kathode, auch noch, nachdem lange Zeit vergangen ist. Das latente Bild ist weder auf H_2O_2 zurückzuführen, noch auf metallische Verbb., da man es auch mit Kohleelektroden erhält. Es liegt in der Oberfläche des Papieres, welches die Kathode berührt. Vf. glaubt, daß die Erscheinung von der Art ist, wie die von Bose untersuchte, die dieser „eine Beeinflussung der inaktiven Materie durch elektrische Erregungen" nennt, und glaubt, daß sie von einem gewissen Spannungszustand herrührt, der auf dem Film durch den Strom erzeugt wird. Was das Verschwinden der metallischen Bilder anbelangt, so kann dies vielleicht durch einfache Wiedervereinigung erklärt werden. Jedoch ist diese Erklärung nicht ganz befriedigend.

In der Diskussion vermutet Fontana, daß das latente Bild auf okkludierten H_2 zurückzuführen ist. Perkin meint, daß diese Annahme geprüft werden kann, indem man das Papier oxydierenden Reagentien aussetzt. Steinhart hält die Theorie des Vf. über eine durch den Strom entstehende Spannung nicht für richtig. Alle Substanzen enthalten spurenweise Salz, und man kann meist sicher sein, Cl_2 oder etwas ähnliches bei der Elektrolyse zu erhalten.

Wechselstromelektrolyse. — André Brochet und Joseph Petit haben, veranlaßt durch die vorjährigen Veröffentlichungen von Le Blanc und seinen Schülern über die Auflsg. von Metallen durch Wechselstrom und durch die Arbeit von Ruer über die Auflsg. von Pt, eine Übersicht über ihre gesamten Versuche über Wechselstromelektrolyse gegeben[1] und die Einzelheiten in einer Reihe von Veröffentlichungen niedergelegt.[2] Als Stromerzeuger dienten

1) Z. Elch. **10.** 909 bis 922; so das Buch „Beitrag zur Wechselstromelektrolyse", Verlag von Gauthier Villard, Paris 1904. Auf die Literaturzusammenstellung über Wechselstromelektrolyse in der Z. Elch. sei besonders aufmerksam gemacht.

2) C. r. **138.** 359 bis 361, 419 bis 421, 1095 bis 1907, 1421 bis 1423, **139.** 193 bis 196; Ann. chim. phys. (8) **3.** 433 bis 499; Chem. N. **1904.** 310; Elch. Z. **11.** 149; Bull. soc. chim. (3) **31.** 359 bis 367, 744 bis 748, 1255 bis 1265.

entweder Wechselstrommaschinen oder Kommutatoren, meist mit 42 Stromwechsel pro Sekunde. Zunächst wurde festgestellt, daß sich die meisten Metalle in KCN spontan auflösen, entweder unter H_2-Entw., wie bei Al, Mg, Cu, Zn oder unter Beteiligung des Luftsauerstoffes, wie Ag und Cd; Hg wird garnicht angegriffen. Pt löst sich schwerer poliert als rauh, aber überhaupt wenig in der Kälte.

Als Anoden für Gleichstrom in KCN lösen sich Cu, Zn, Cd, Ag dem Faradayschen Gesetz entsprechend quantitativ auf, Pb nur unbedeutend, ebenso Pt und Fe. Ni löst sich quantitativ nur bei kleiner Stromdichte (< 2 Amp./qdm), bei 6 Amp./qdm beträgt der Angriff des Ni 90%, sinkt bei steigender Stromstärke auf 80%. Ag und Cd schlagen sich aus KCN kathodisch leicht nieder, Zn, Cu und Ni schwierig, wenn freies KCN zugegen ist, Co und Fe überhaupt nicht. Pt löst sich auch an der Kathode, wahrscheinlich infolge von Auflockerung und spontaner Auflsg. des Pulvers in KCN, und zwar erheblicher in $Ba(CN)_2$ als in KCN.

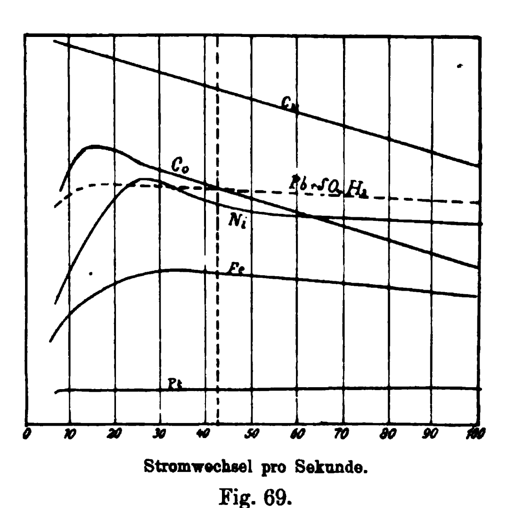
Behandelt man zwei Cu-Elektroden in KCN mit Wechselstrom, so nimmt die zuerst quantitative Ausbeute zunächst ab wenn auf 8 KCN 2 Cu entsprechend der Gleichung

$$2\,Cu + 8\,KCN + 2\,H_2O = Cu_2(CN)_2\,6\,KCN + 2\,KOH + H_2$$

gelöst sind. Das Doppelsalz erhält man durch Eindampfen. Beim Zn und Ni gelangt man zu dem Salz $M(CN)_2 2KCN$. Beim Zn hört die Auflsg. der Elektroden aber schon auf, bevor alles KCN in Form dieses Doppelsalzes gebunden ist. Co verhält sich fast wie Ni. Cd löst sich nur in der ersten Zeit, die Auflsg. hört auf, sowie einige Gramm Cd pro Liter in der Lsg. sind. Bei Ag hört die Auflsg. auf, wenn 1 bis 2 g/l in der Lsg. sind. Hg und Pb lösen sich fast nicht. Pt löst sich bei 20 bis 80 Amp./qdm Stromdichte mit 10 bis 17%. In $Ba(CN)_2$ ergibt sich Baryumplatincyanür (s. w. u.). Fe löst sich mit 3 bis 45 Amp./qdm mit 25 bis 32% Ausbeute, mit wachsender Temp. nimmt die Ausbeute zu. — Vff. behandeln nun den Einfluß der Wechselzahl. Die Versuche wurden mit einer Stromstärke von 1 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 20 Amp./qdm gemacht. In den folgenden Kurven (Fig. 69) ist auf den Ordinaten das Verhältnis des gelösten Metalles in der Zeiteinheit zu seinem elch. Äqu. aufgetragen, d. h. in derselben Weise, wie Le Blanc und Schick[1] es getan haben, derjenige Stromanteil, welcher Metall auflöst. Als Abszisse dient die Wechselzahl pro Sekunde. Hiernach löst sich Cu um so weniger in einer KCN-Lsg. (4 Mol pro Liter) auf, je größer die

1) Z. Elch. 9. 636; Jahrb. 10. 413.

Wechselzahl ist. Die anderen Metalle verhalten sich teilweise anders, Eisen zeigt z. B. ein deutliches Maximum für eine bestimmte Wechselzahl. Pt löst sich, wie Ruer[1] gefunden hat, sehr merklich in KCN auf; ohne Strom beginnt es erst bei 100° die KCN-Lsg. zu zersetzen. Die Menge Pt wird etwas größer, je größer der Stromwechsel ist, was übrigens mit der von Ruer aufgestellten Theorie stimmt. Die Kurven für Ni und Co haben ein deutliches Maximum. Bei der Auflsg. des Pb in H_2SO_4 hat die Wechselzahl nur einen sehr wenig merkbaren Einfluß. Vff. versuchen keine Erklärung des Maximums; dasselbe hängt nach Ansicht des Ref. mit der Gschw. zusammen, mit der die Metalle Fe, Ni und Co den passiven Zustand annehmen oder verschwinden lassen.



Stromwechsel pro Sekunde.
Fig. 69.

Weitere Versuche wurden mit gleichzeitiger Änderung von Wechselzahl und Stromdichte gemacht. Die hier gefundenen Resultate erklären sich zwanglos durch die Annahme, daß das Ni bei Gleichstrom als Anode passiv wird, so daß die Auflsg. 0 % ist, daß die kathodische Komponente des Wechselstroms diese Passivität aufhebt, so daß, wenn man mit sehr langsamem Wechselstrom elektrolysiert, die Auflsg. fast 100 % wird und daß bei höherer Wechselzahl das eintritt, was bei Cu z. B. der Fall ist, d. h. bei zunehmender Wechselzahl die proz. Auflsg. abnimmt. Die Stromdichteänderung erzeugt ebenfalls ein Maximum. Fig. 70 zeigt, daß mit wachsender Stromdichte die Ausbeute erst von Null aus schnell ansteigt, ein Maximum durchläuft, um dann um so schneller zu fallen, je kleiner die Wechselzahl ist. Die den Kurven beigeschriebenen Zahlen bedeuten Wechselzahlen. Vff. polemisieren gegen Le Blanc und Schick; vgl. das nächste Ref.

In einer weiteren Arbeit über den Einfluß der komplexen Ionen bei der Wechselstromelektrolyse beschreiben A. Brochet und J. Petit[2] einige weitere Rkk., die sie mit Wechselstrom erhalten

1) Z. Elch. **9**. 235; Jahrb. **10**. 419. 2) C. r. **138**. 419 bis 421.

haben. Sie schließen aus denselben, daß das Vorhandensein von Komplexionen nicht dafür nötig sei, daß die Elektroden aufgelöst werden. Es scheint dies ein Einwand gegen Le Blanc und Schick (l. c.) sein zu sollen, die aber die Notwendigkeit komplexer Ionen überhaupt nicht behauptet haben. Es kommt nur auf die Ionenkonz. des betreffenden Metalles an; ob die Ionen durch Komplexbildung oder durch Bildung unlsl. Niederschläge weggefangen werden, ist für die Theorie von Le Blanc und Schick gleichgültig. Von den Erscheinungen, die Vff. beobachtet haben, seien noch folgende erwähnt: Hg in H_2SO_4 gibt eine gute Ausbeute von Hg_2SO_4, Pb gibt eine 50 bis 100-proz. Ausbeute von $PbSO_4$. Die Ausbeute wird schlechter bei höherer und Null bei einer um so höheren Temp., je größer die Stromdichte ist. Vff. denken an Überschwefelsäure. Chlorsäure gibt Chlorid usw.

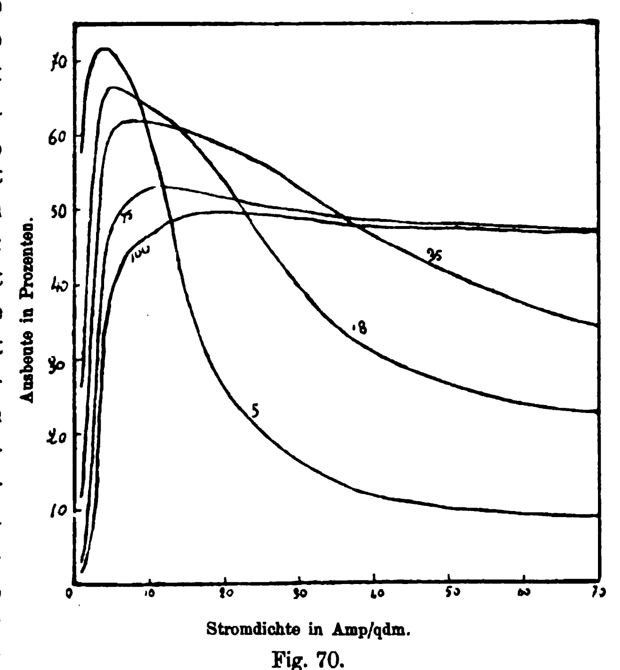


Fig. 70.
Einfluß der Stromdichte bei konst. Wechselzahl; Auflsg. von Nickel.

Vff. besprechen noch die Vorgänge bei einer Reihe von Doppelsalzen. Ferrocyanid, Kobalticyanid und Kaliumplatincyanür bilden sich bei der Auflsg. der betreffenden Metalle in Cyanid mit guter Ausbeute, wiewohl diese Metalle in den betreffenden Elektrolyten unlsl. sind, wenn sie als Anoden eines Gleichstromes benutzt werden. Fe und Co lösen sich mit einer Stromausbeute von 30 bis 50 % auf. Kobaltocyanid wandelt sich in Kobalticyanid um, wobei sich H_2 in der ganzen Fl. entw., außer dem H_2, welcher an den Elektroden entsteht. Im übrigen s. das vorige Referat.

Die im vorletzten Ref. erwähnte Darstellung von Baryumplatincyanür beschreiben André Brochet und Joseph Petit

in einer anderen Arbeit genauer.[1] 38,3 Teile Pt geben 100 Teile $BaPt(CN)_4 4H_2O$ nach der Gleichung

$$Pt + 2\,Ba(CN)_2 + 2\,H_2O = BaPt(CN)_4 + Ba(OH)_2 + H_2.$$

Das Pt gibt kein anderes Pt-Salz, aber das $Ba(CN)_2$ wird z. T. zu $BaCO_3$, NH_3 und $Ba(NO_3)_2$ oxydiert. Zwei 5 × 10 cm große und 0,1 cm dicke Pt-Elektroden tauchen 9 cm in die $Ba(CN)_2$-Lsg., die gerührt und auf 50° erhalten wird. Stromstärke 20 Amp. Beim Abkühlen kristallisiert das meiste Pt-Ba-Cyanür aus. In der Lsg. zerstört man das übrige $Ba(CN)_2$ durch Einleiten von CO_2, filtriert und dampft das Filtrat ein, wobei der Rest des Produktes ausfällt. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man die ursprüngliche, in 750 ccm etwa 200 g $Ba(CN)_2$ enthaltende Lsg. 8 Std. elektrolysiert, und den ausgefallenen Kristallbrei, der aus $BaPt(CN)_4$, $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ besteht, chemisch weiter verarbeitet. Das gewonnene Cyanür zeigt schwachen Dichroismus und fluoresziert schwach. Kristallisiert man es aber in einer $Ba(CN)_2$-Lsg. um und stört die Kristallisation, so erhält man kleine Kristalle mit starker grüner Fluoreszenz. Die Mutterlauge wird für weitere Versuche aufbewahrt. Die zur Darst. nötige Kraftmenge ist 15 Kilowattst. pro Kilogramm $BaPt(CN)_4$.

F. Pearce und Ch. Couchet[2] berichten über einige durch Wechselstrom hervorgerufene Reduktionsvorgänge. Schickt man einen Wechselstrom durch eine Fl., in der sich ein reduzierbares Salz befindet, so wird, je nach den Bedingungen, die Elekrode aufgelöst oder das Salz reduziert. Welches von beiden hauptsächlich eintritt, hängt natürlich von der Natur der Stoffe, von der Stromdichte und der Wechselzahl ab. Bei schwacher Stromdichte bemerkt man meist Auflösung der Elektrode, ohne daß eine Reduktion stattfindet. Mit hohen Stromdichten tritt die Reduktion mehr oder weniger quantitativ ein. Als Beispiele führen Vff. die Reduktion von Eisenalaun und Alkalinitrat an. Eisenalaun wird mit Platinelektrode schwach reduziert, es bildet sich daneben Platinschwarz. Die Reduktion ist erheblich stärker bei Elektroden von Al, Pb und Cd und quantitativ bei Fe. Das letztere ist weiter nicht wunderbar. Die Alkalinitrate werden quantitativ mit Elektroden aus Cd und Zn zu Nitriten reduziert, während die Reduktion fast Null bei Elektroden von Fe, Cu oder C ist. Was in diesem Falle eintritt, hängt wohl sehr stark von dem Oxydationspotential des gelösten Stoffes ab, also auch von seiner Konz., ferner von der Überspannung des Elektrodenmateriales usw.

1) Z. Elch. **10**. 922 bis 924; Bull. soc. chim. (3) **31**. 1265 bis 1269.

2) C. r. **138**. 361 bis 362.

Berthelot[1] teilt in einer Notiz über Anwendung des Wechselstroms in der Chemie und über die Theorie der dabei stattfindenden Reaktionen mit, daß er mit Hilfe von Wechselstrom Zucker in Alkohol umgewandelt hat. Für die Wirkung des Wechselstroms stellt er sich eine besondere Theorie auf, z. B. im Falle des Pt: Das Pt wird durch den anodischen Stromstoß oxydiert zu PtO, dieses soll sich in KCN zu $Pt(CN)_2$ auflösen, und letzteres bildet mit dem noch vorhandenen KCN ein Doppelsalz. Vf. drückt das folgendermaßen aus: Das Pt spielt zuerst die Rolle eines positiven Ions gegenüber dem negativen Sauerstoff (der Begriff des Ions scheint von Vf. anders aufgefaßt zu werden als sonst üblich ist), das PtO ist ebenfalls positiv oder, exakter ausgesprochen, das komplexe Ion, welches unter dem Einfluß des Stromes daraus entsteht. Dann entsteht $Pt(CN)_2$, welches negativ gegenüber dem KCN sei, mit welchem es dann verbunden bleibt. Die zweite Rk. schreibt Vf. folgendermaßen:

$$PtO + H_2O + 2\,KCN = Pt(CN)_2 + 2\,KOH$$

und ähnlich nimmt Vf. auch die Rk. an:

$$Ag_2O + H_2O + 2\,NaCl = 2\,AgCl + 2\,NaOH.$$

Danach müßte aber Ag ein Oxyd bilden, welches eine stärkere Basis ist als unsere stärksten Basen KOH und NaOH, was trotz der kleinen Konzz. erst bewiesen werden müßte.

Nach den Versuchen von Maneuvrier und Chappuis[2] nimmt die Knallgasbildung durch Wechselstrom bei konst. Stromdichte mit wachsender Wechselzahl, bei konst. Wechselzahl mit abnehmender Stromdichte ab. R. G. van Name und L. Gräfenberg[3] suchen jetzt Bedingungen zu finden, um Knallgas durch Wechselstrom mit hohem Nutzeffekt zu gewinnen. Sie benutzten einen Wechselstrom von konst. 110 bis 120 Stromwechseln. Als Elektroden wurden probiert: in 20 % H_2SO_4 C, Graphit, Silicium (krist.), Pb, Sn, Pt, Au, Al, Pt-Ir, in 28 % KOH C, Graphit, Si, Pb, Sn, Pt, Au, Ag, Ni, Fe, Cu, Zn. Vff. benutzten ziemlich hohe Stromdichte. Kohle und Graphit wurden stets stark zerstäubt, Si bietet wie Al starke Übergangswidd., Si in Alkali wurde auch angegriffen. Pb und Sn in Säure, Pb, Sn und Zn in Alkali werden schnell aufgelöst. Die anderen Metalle sind mehr oder weniger brauchbar. Pt wird oberflächlich aufgelockert, wodurch die Ausbeute abnimmt. Mit wachsender Stromdichte nimmt die Ausbeute zu, da aber auch die Gegen-

1) C. r. **138**. 1130 bis 1133.
2) Ib. **106**. 1799; **107**. 31 (1888).
3) Z. Elch. **10**. 303 bis 309.

EMK zunimmt, bleibt der Nutzeffekt ziemlich konst. (bei stets frisch geschmirgeltem Pt nicht über 25 %, sonst meist etwa 20 %), z. B. in H_2SO_4:

Stromdichte . . .	1,8	2,9	3,9	7,1 Amp./qcm
Gegenkraft . . .	2,1	2,4	2,9	3,2 Volt
Ausbeute	47,7	54,5	69,3	73,7 %
Nutzeffekt	25,0	25,0	26,3	25,4 „

Das Wachsen der Gegenkraft gleichzeitig mit der Ausbeute findet sich an allen Elektroden wieder. In KOH gibt Pt kleine Nutzeffekte. Au verhält sich ganz ebenso, in H_2SO_4 gibt es höchstens 20 % Nutzeffekt. Ag ist in alkalischer Lsg. am besten geeignet, weil sich die Elektroden während des Versuches wenig ändern; der Nutzeffekt übersteigt aber nicht 15 %. Cu in KOH wird stark angegriffen. Fe in KOH gibt einen höheren Nutzeffekt als Ag (ca. 20 %), die Elektroden sind aber schwer blank zu halten, das Knallgas ist nicht rein, und in der Lsg. sammelt sich Hydroxyd. Ni in KOH erhält eine Oxydschicht, so daß die Ausbeute im Lauf der Elektrolyse stark sinkt, auch ist das Knallgas unrein. — Mit hoher Wechselzahl (2400 pro Sek.) erhält man wenig Gas. Stets bleibt bei Wechselstrom der Nutzeffekt weit unter dem bei Gleichstrom erreichbaren (bis 55 %). Ein bei hoher Wechselstromdichte unangreifbares gut leitendes Elektrodenmaterial scheint es nicht zu geben.

Elektrolyse; Metallabscheidung.

Voltameter und elektrochemisches Äquivalent. — G. van Dijk und J. Kunst[1] machten eine Neubestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers mittels der Tangentenbussole; mit Hilfe der bifilarmagnetischen Methode von Kohlrausch bestimmten sie die horizontale Intensität des Erdmagnetismus und stellten nördlich und südlich von dem Magnetometer zwei etwas versch. Tangentenbussolen auf. Es wird zunächst sehr genau die Ausmessung und Aichung der benutzten Instrumente mitgeteilt, die mit größter Sorgfalt geschahen. Als Voltameter wurden Pt-Tiegel mit einer 20proz. neutralen $AgNO_3$-Lsg. benutzt, als Anoden reine Ag-Stäbe, die zum Auffangen etwaiger sich auflösender Teilchen mit einer Soxhlethülse von Schleicher & Schüll umgeben waren. Stromstärke 0,3 bis 0,45 Amp., Gewicht der Niederschläge etwa 1 g, Stromdauer, die mit einem Dentschen Chronometer bestimmt wurde,

1) Ann. Phys. (4) **14.** 569 bis 577; Ber. kgl. Akad. Wiss., Amsterdam Dez. 1903.

30 bis 50 Minuten. Von den 24 Beobachtungen wurden 12 mit jeder Bussole gemacht; die aus beiden Bussolen abgeleiteten Werte weichen weniger als $^1/_{20000}$ voneinander ab. Unter Berücksichtigung der Übereinstimmung der versch. Messungen ergab sich:

$$0{,}0111823 \pm 0{,}0000004,$$

auf $^1/_{10000}$ genau.

K. E. Guthe gibt in einem Vortrage über das Silbervoltameter[1] zunächst eine Übersicht über die einschlägige Literatur besonders über die Vorgänge, die eine unsichere Angabe des Voltameters veranlassen können. Dann werden sämtliche bisherigen Bestimmungen der versch. Autoren verglichen. In folgender Tabelle sind die Werte zusammengestellt, die durch Benutzung von absoluten Meßappp. gewonnen sind. Die letzte Reihe enthält die Werte, die die betreffenden Autoren erhalten haben würden, wenn sie die Methode von Guthe (S. 422) mit Tonzelle verwendet hätten; diese Werte sind aus den Abweichungen ermittelt, die Guthe zwischen seinem Voltameter und den von den betreffenden Forschern benutzten Formen fand (S. 433).

Autor	Type	Methode	Elch. Äqu.	
			gefunden	korrigiert
Mascart[2]	gewöhnliche Type	Stromwage	1,1156	1,1150
F. u. W. Kohlrausch[3]	„ „	Tangentenbussole	1,1183	1,1177
Raleigh u. Sidgwick[4]	„ „	Stromwage	1,1179	1,1175
Gray[5]	Plattenvoltameter	Sinusbussole	1,1183	1,1177
Köpsel[6]	gewöhnliche Type	Stromwage	1,1174	1,1168
Pellat u. Potier[7]	„ „	„	1,1192	1,1186
Patterson u. Guthe[8]	Ag_2O-Type	Dynamometer	1,1192	1,1182
Pellat u. Leduc[9]	Leducs Type	Stromwage	1,1195	1,1188
van Dijk u. Kunst[10]	gewöhnliche Type	Tangentenbussole	1,1182	1,1176

Die Übereinstimmung ist also nicht berühmt, neue Untersuchungen sind wünschenswert. Durch Vergleich mit der EMK des Clark-Elementes sind folgende Resultate gefunden:

1) Trans. Am. Elch. Soc. **6**. 96 bis 108; Elch. Ind. **2**. 406.
2) J. de Phys. **2**. 109 (1882); **3**. 283 (1884).
3) Wied. Ann. **27**. 1 (1886).
4) Phil. Trans. **175**. 111 (1884).
5) Phil. Mag. **22**. 389 (1886).
6) Wied. Ann. **31**. 250 (1887).
7) J. de Phys. **9**. 381 (1890).
8) Phys. Rev. **7**. 257 (1898); Jahrb. **5**. 180.
9) C. r. **136**. 1649 (1903); Jahrb. **10**. 411.
10) Ann. Phys. (4) **14**. 396 (1904); Kon. Akad. Wet. **12**. 441 (1904).

Autor	E = 1,434 Volt		E = 1,433 Volt	
	gew. Type	Type mit porös. Tonzelle	gew. Type	Type mit porös. Tonzelle
Carhart[1]	1,1172	1,1167	1,1180	1,1175
Rayleigh u. Sidgwick[2] . . .	1,1183	1,1178	1,1192	1,1187
Ettinghausen[3]	1,1180	1,1175	1,1188	1,1183
Glazebrook u. Skinner[4] . . .	1,1183	1,1178	1,1191	1,1186
Perot u. Fabry[5]	1,1193	1,1188	1,1200	1,1196
Kahle[6]	1,1173	1,1167	1,1180	1,1175
Guthe[7]	1,1174	1,1168	1,1181	1,1176

Auch hier macht die Übereinstimmung weitere Versuche wünschenswert, besonders in Hinsicht auf die Sicherheit der EMK des Clark-Elementes. — In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion wurde hauptsächlich darauf hingewiesen, daß in Anbetracht dieser Unsicherheit das Normalelement dem Voltameter als international festzulegende Normale überlegen sei (vgl. S. 386).

K. E. Guthe hat ferner in zwei Arbeiten: Studien über das Silbervoltameter; seine eigenen Versuche beschrieben. In der ersten Veröffentlichung[8] wird eine neue Form des Ag-Coulometers beschrieben, eine Abänderung des von Richards vorgeschlagenen. Richards hat gefunden, daß die Ursache ein komplexes, an der Anode gebildetes Ion ist, welches zu hohe Abschh. verursacht. Um das zu vermeiden, umgibt Richards die Anode mit einer porösen Zelle und hält die Fl. derselben auf einem niedrigeren Niveau. Leduc sucht die Bildung dieses komplexen Ions durch große Anode und kleine Anodenstromdichte zu verhindern. Des Vf. Versuche zeigen, daß Leducs Verfahren die Bildung des komplexen Ions nicht verhindert, daß man Filtrierpapier im Ag-Voltameter vermeiden muß und daß das komplexe Ion durch fein verteiltes Ag von selbst zerstört wird. Er brachte deshalb in die Richards-Zelle an den Boden des porösen Diaphragmas fein verteiltes Ag und umgab den unteren Teil des Diaphragmas mit einem Glasbecher, um den Durchgang der Stromlinien durch das Ag zu vermeiden. Bei einem anderen Versuch wurde amalgamiertes Ag 0,5 cm hoch auf den Boden des Diaphragmas geschichtet und darauf die Anode in Gestalt einer Ag-

1) Ann. J. Sc. **28**. 374 (1884).
2) Phil. Trans. **175**. 111 (1884).
3) Z. Elektrotechn. **2**. 484 (1884).
4) Phil. Trans. **183**. 567 (1892).
5) Ann. Fac. des Sc., Marseille **8**. 201 (1898).
6) Z. Instrum. **18**. 229 u. 267 (1898); Jahrb. **5**. 27.
7) Phys. Rev. **19**. 138; vgl. S. 423.
8) Phys. Rev. **18**. 445 bis 447; Elch. Ind. **2**. 406; Phys. Soc. v. 22. April 1904.

Platte gelegt. Der Elektrolyt war 20 % $AgNO_3$. Der Strom wurde gemessen, indem an Normalwidd. von versch. Größe, welche in den Stromkreis eingeschaltet waren, ein Weston-Element gelegt und der Strom so eingeschaltet wurde, daß durch diesen Kreis kein Strom floß. Die Stromstärke variierte zwischen 0,2 und 1,5 Amp. Mit Ausnahme der kleinsten Stromdichten stimmten die einzelnen Versuche auf 1 : 20000 miteinander überein. Als Normale für die EMK wurde das Clark-Element bei 15° = 1,434 angenommen. Vf. fand

	pro Coulomb
für die Richards-Zelle	1,11682 mg
für die modifizierte Richards-Zelle	1,11682 „
für die Zelle mit großer Anode.	1,11683 „

Die gewöhnliche Zelle gibt 0,048 %, die nach Patterson und Guthe mit Ag_2O gesättigte Zelle 0,058 % zu große Niederschläge.

In der zweiten Arbeit[1] werden die in letzter Zeit beschriebenen versch. Typen des Silbercoulometers einer sorgfältigen Prüfung unterzogen und verglichen, und zwar: a) Die gewöhnliche Type (Pt-Schale von 10 cm Durchmesser und 5 cm Tiefe als Kathode, Silberscheibe, umwickelt mit Filtrierpapier, als Anode, Elektrolyt 20 % $AgNO_3$). b) Silberoxydvoltameter nach Patterson und Guthe (Elektrolyt gesättigt mit Ag_2O; letzteres auf dem Boden einer an den Seiten glasierten Tonzelle, so daß der Strom durch das Ag_2O geht. 20 % $AgNO_3$). c) Richards' Coulometer (Pt-Tiegel als Kathode; Silberstab in einer porösen Tonzelle als Anode, Elektrolyt wie oben; Fl. in der Tonzelle niedriger gehalten durch zeitweises Abpipettieren). d) Type mit großer Silberanode (Pt-Schale Kathode; 20 % $AgNO_3$; Tonzelle, auf deren Boden granuliertes Silber liegt; Silberstaub eignet sich nicht, da er leicht zusammenbackt und wie eine gewöhnliche Elektrode wirkt). e) Leducs Coulometer (wie d, nur daß das granulierte Silber von Filtrierpapier und Musselin gehalten wird). — Bei der Bereitung der Lsg. wurde Filtrierpapier vermieden, um org. Stoffe fernzuhalten. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und bei 160° getrocknet. Die einzelnen Typen gaben auf $^1/_{10000}$ reproduzierbare Werte. Unter den Typen kann man zwei Klassen unterscheiden, nämlich a, b und e einerseits, c und d andererseits. Erstere geben um 0,05 bis 0,06 % größere Werte. Vf. diskutiert die Gründe dafür, daß die Ursache der Abweichung an der Anode zu suchen ist. Vf. modifiziert die Zelle c, indem er auf den Boden der Tonzelle granuliertes Silber bringt, welches diejenigen Anodenprodukte

1) Physik. Rev. **19**. 138 bis 153.

zerstört, die hindurchdiffundieren und zu große Niederschläge verursachen könnten. Ob ein reiner Pt-Tiegel oder ein mit Ag bereits überzogener Tiegel verwendet wird, ist von keinem Einfluß. Aus den Versuchen mit der Richards-Zelle berechnet sich das elch. Äqu. (Auftrieb berücksichtigt) zu **1,11683**. Ein Vergleich der Zahlen versch. Forscher beweist aber, daß auch die Verschiedenheit der verwendeten Vergleichszahlen für die EMK der Clark-Elemente bezw. Weston-Elemente von Einfluß ist.

Isaak Adams und Barry Mac Nutt teilen in einem Vortrage über einige Beobachtungen betreffs des Gebrauchs des Cu-Voltameters[1] mit, daß sie bei Messungen der magnetischen Horizontalkomponente der Erde das Cu-Voltameter mit Erfolg benutzt haben. Allerdings müsse man in Rechnung setzen, daß frisch abgeschiedenes Cu sich in der $CuSO_4$-Lsg. etwas auflöst. Zahlen werden nicht angegeben.

Im Bettschen Verfahren zur Raffination von Blei wird ein Elektrolyt benutzt, dessen Eigenschaften, besonders Haltbarkeit, zu einer Voltameterlsg. geeignet erscheinen; Anson G. Betts und Edward F. Kern[2] beschreiben ein solches Pb-Voltameter, das besonders für technische Zwecke gedacht ist. Quarz wird in HF (30%) aufgelöst, so daß eine Lsg. von H_2SiF_6 entsteht. Bleiweiß wird hinzugefügt, das sich schnell löst, und durch das die überschüssige HF als PbF_2 gefällt wird. Das im Filtrat befindliche Bleifluorsilikat ist llsl., bei 20° zu 28%; die Lsg. wird verd., so daß sie in 100 ccm 17 g $PbSiF_6$ und 7 g H_2SiF_6 enthält. Dazu wird pro Liter 0,5 g Gelatine zugefügt und die Fl. wird mehrere Tage bei 17 und 57° mit Anoden aus raffiniertem Pb und 0,01 Amp./qcm elektrolysiert, um etwaige negativere Metalle zu entfernen. Die Anoden werden dabei mit Leinwand umhüllt. Der Kathodenniederschlag ist weich, dicht und kleinkristallinisch. Die Atmosphäre wird durch Aufgießen von geschmolzenem Vaselin auf die Voltameterlsg. ferngehalten. Als Gefäß dient Glas, das nur im ersten Augenblick etwas angegriffen wird, als Anoden reinstes elektrolytisches Pb in Streifen von etwa 3 mm Dicke, in dreifaches Leinen eingenäht; Kathode ist Pt-Blech. Eine große Reihe von Voltametern mit versch. Stromdichten (0,008 bis 0,037 Amp./qcm), versch. Konzz. des Elektrolyten, entweder zwei oder einer Anode wurden mit einem Ag-Voltameter in Reihe geschaltet. Die Abweichungen des Pb-Voltameters vom Ag-Voltameter

1) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 191 bis 199; Elch. Ind. 2. 183.
2) Trans. Am. Elch. Soc 6. 67 bis 79; Elch. Ind. 2. 403 bis 404.

bewegten sich meist um 0,1 %, überstiegen nie 0,5 %. Am besten ist, man bringt die Kathode zwischen zwei Anoden und taucht sie ganz ein, um Angriff durch die Luft zu vermeiden; auch die Säure ist möglichst abzustumpfen. Das Pb läßt sich gut wägen. Fängt es an schlecht zu werden, so fehlt es an Gelatine, die mit der Zeit ihre Wirksamkeit verliert. Gegenüber Ag ist der Vorteil, daß Pb nicht grob kristallinisch wird, gegenüber Cu das hohe Äqu-gewicht und der Umstand, daß es nur zweiwertig auftritt, während die wechselnde Wertigkeit des Cu im Cu-Voltameter bekanntlich Fehler verursachen kann.

Theoretisches. — Die neueren günstigen Erfahrungen, die man bei der elektroanalytischen Metallfällung mit rotierenden Elektroden gemacht hat (s. Analyse S. 515ff.) bedürfen noch einer alle Einzelheiten umfassenden Erklärung. Die günstige Wirkung der Bewegung der Kathoden könnte man dadurch erklären, daß durch sie fortwährend neue Fl-mengen mit ihr in Berührung kommen, so daß die Schicht sehr kleiner Konz., die sich infolge der Elektrolyse unmittelbar an der Kathode ausbildet und die die über die Zers-spannung hinaus wachsende, von der Stromstärke abhängige Polarisation größtenteils hervorruft, durch die Rotation der Kathode sehr viel kleiner und demgemäß die Diffusion des Salzes an die Kathode heran erleichtert wird. In gleichem Sinne könnte auch die Rührung der Fl. wirken, wenn auch nicht so energisch. Nun ist aber eine Rotation der Anode auf den Niederschlag an der Kathode nicht weniger günstig wirkend, d. h. erlaubt ebenfalls eine höhere Stromdichte, ohne daß das Metall schwammig wird. Rotationen der Anode oder Kathode räumen einen Wid. fort, d. h. gestatten hohe Stromstärken bei verhältnismäßig niederer Spannung zu erreichen. Nimmt man an, daß die Schwammbildung auf eine Mitausscheidung des Wasserstoffs zurückzuführen ist oder überhaupt auf Mitausscheidung unedlerer Metalle, die, sowie sie einen Augenblick von weniger Stromlinien getroffen werden, unter Ausfällung des edleren Metalles wieder in Lsg. gehen und so den Niederschlag zu einem lockeren gestalten, so ist die günstige Wirkung der rotierenden Elektroden dadurch zu erklären, daß sie eben die zu einer gegebenen Stromstärke nötige Spannung erniedrigen. Es ist nicht die hohe Stromstärke, die die Schwammbildung hervorbringt, sondern die hohe Spannung, denn je höher letztere ist, desto reichlicher scheidet sich das unedlere Metall, dessen Rolle sehr häufig der Wasserstoff spielen dürfte, gleichzeitig mit dem edleren ab. Dazu kommt hinzu, daß infolge des Rührens und der Bewegung der Ka-

thode das für die Mitausscheidung des unedleren Metalles maßgebende Konz-verhältnis der Metallionen in unmittelbarer Nähe der Kathode für die Mitausscheidung ungünstiger wird, indem die durch die Elektrolyse erschöpften Ionen des edleren Metalles leichter wieder durch Rühren ersetzt werden, als dies durch Diffusion in der ruhenden Lsg. möglich wäre. Mit derselben Frage beschäftigen sich zwei Arbeiten.

In einer Veröffentlichung Zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten wendet R. Amberg[1] die Nernst-Brunnersche Gleichung[2] auf die Elektrolyse an. Da Rühren hier einen erheblichen Einfluß auf die Metallabsch. hat, so liegt der Fall vor, daß die Rk. selber sehr schnell verläuft und etwaige Verzögerungen nur mangelnder Diffusion zuzuschreiben sind. Ist die Konz. unmittelbar an der Elektrode Null, so steigt die Stromstärke wenig mit der Spannung, bis der Zers-punkt eines neuen Ions erreicht ist. Daher die erst ansteigenden und dann konstant werdenden Stromstärken, die man oft bei Zers-spannungsmessungen findet. Man hält sich bei der Analyse am besten in dem Bereich, wo die Stromstärke von der Spannung unabhängig ist, und das ist bei um so höherer Spannung der Fall, je höher die Konz. ist; man verkleinert den Strom mit abnehmender Konz. kontinuierlich, bis das meiste Metall gefällt ist. Ferner muß man sorgen, daß der Diffusionskoeffizient des Salzes möglichst groß wird; wenn derselbe etwa durch ein langsames Anion verkleinert wird, so ist Zusatz eines indifferenten Elektrolyten vorteilhaft. Temp-erhöhung und Rühren wirkt ebenfalls günstig auf die Diffusion. Vf. zeigt an Palladium, daß Rühren und Zeitgewinn bei der Analyse des Palladiums parallel gehen. — Die Formel von Sand (S. 427) ordnet sich der Formel von Nernst-Brunner zwanglos ein, ist aber weniger umfassend als diese. — Das Rühren übt außerdem einen Druck auf das Metall aus, wodurch es fester wird, eine bekannte Erscheinung.

Henry Sand wendet sich in einer Notiz Zur Elektrolyse mit stark bewegtem Elektrolyten[3] gegen eine von Amberg (S. 517) ausgesprochene Behauptung, daß eine befriedigende Erklärung für den Einfluß der Bewegung nicht vorhanden sei. Die Rührung erleichtert die Diffusion, ohne die der Elektrolyt an der Elektrode an abzuscheidenden Ionen vollständig leer werden würde, so daß z. B. kein Cu aus einer $CuSO_4$-Lsg., sondern nur H abgeschieden werden könnte. (Vf. tadelt, daß Danneel[4] in seiner vorjährigen Aufzählung

1) Z. Elch. **10**. 853 bis 855.
2) Jahrb. **11**. 126.
3) Z. Elch. **10**. 452 bis 454.
4) Ib. **9**. 763; Jahrb. **10**. 480.

der Ursachen für die Hinderung starker Konz-änderung dies nicht betont hat; das ist nicht geschehen, weil es zu selbstverständlich ist. Ferner sei durch die Aufzählung nicht die Tatsache ausgedrückt, daß Diffusion ohne Konvektion die Konz. niemals vollkommen ausgleichen könne; darauf hat aber Danneel besonders hingewiesen.) Die Zeit t, in welcher ohne Konvektion und Rührung die Konz. um den Betrag Δc sinkt, ist

$$t = \frac{(\Delta c)^2 K}{\gamma^2 (1 - n_c)^2 i^2}.$$

Hierin ist K der Diff-koeffizient des Salzes, i die Stromdichte, n_c die Überführungszahl, $\gamma = \frac{1,1284}{96540}$. Bei Salzen, bei denen das abzuscheidende Metall im komplexen Anion steckt, ist, n_c negativ. Der Ausdruck gilt auch, wenn Leitungssalz zugegen ist, z. B. in einer Lsg. von $CuSO_4 + H_2SO_4$. Dadurch wird nur n_c verkleinert. Der Ausdruck wird sich nach Ansicht des Vf. als eine Charakteristik für das Verhalten eines Salzes bei der Elektrolyse bewähren. Bei hoher Stromdichte, wie in der Schnellgalvanoplastik, nimmt man also am besten hohe Konzz. Ist ein Elektrolyt im Anfang des Versuchs brauchbar, so muß Fl-bewegung die Bildung glatter Niederschläge begünstigen. Für die Schnellanalyse ist möglichst kleines Vol., Sinkenlassen der Stromstärke oder verstärktes Rühren bei abnehmender Konz. ratsam.

Wilder D. Bancroft bespricht die Chemie der Galvanoplattierung.[1] Für die Raffination ist ein haftender und massiver Niederschlag nötig. Bei Durchsicht der für die versch. Metalle vorgeschlagenen Elektrolyte findet man, daß vorzugsweise solche gewählt sind, die das Oxyd resp. Hydroxyd des betr. Metalles zu lösen vermögen. Auch die Anwesenheit von reduzierenden Agentien hat einen guten Einfluß, wahrscheinlich ebenfalls, weil sie die Oxydbildung verhindern. Die bisher veröffentlichten entsprechenden Vorschläge spricht Vf. im einzelnen durch, ferner den Einfluß der Stromdichte, des Kathodenpotentials (d. h. Ionenkonz.), der Mitabsch. von H_2 und ihre Verhütung durch Oxydationsmittel. Für die Galvanoplastik speziell hat die Korngröße des Niederschlages Bedeutung, weil er nur glatt wird, wenn die abgeschiedenen Kristalle klein sind. Vf. bespricht die Bedingungen, die Einfluß darauf haben. Allgemein werden folgende Sätze aufgestellt: Ein schlechter Niederschlag ist stets verursacht durch die Mitfällung eines Salzes oder Metalloides. Stoffe,

---

1) Z. Elch. Dezember 1905 oder Januar 1906; Trans. Am. Elch. Soc. **6.** 27 bis 43; Elch. Ind. **2.** 389 bis 391.

die diese auflösen, verhindern ihre Mitfällung und verbessern somit den Niederschlag. Der günstige Einfluß reduzierender Substanzen als Zusatz beruht vermutlich darauf, daß sie den gelösten Sauerstoff fortschaffen. Ein feinkörniger Niederschlag wird begünstigt durch hohe Stromdichte und Potentialdifferenz, durch H˙ oder OH′-Gehalt, niedrige Temp. und durch Zusatz von Kolloiden. Lsgg. mit Oxydationsmitteln erzeugen kleine Kristalle, während große Kristalle aus Lsgg. entstehen, die Reduktionsmittel enthalten. Das Festhaften des Niederschlages auf dem Kathodenmetall beruht auf der gegenseitigen Adhäsion der Metalle.

In der Diskussion besprach Anson G. Betts die von Bancroft aufgestellten Sätze hauptsächlich in bezug auf ihre Anwendbarkeit auf die Bleiabsch.; er ist in vielen Beziehungen nicht mit den Sätzen einverstanden. Die Diskussion war sehr lebhaft, besonders reich an Mitteilungen einzelner Beobachtungen; wir verweisen wegen der Einzelheiten auf das eingehende Ref. in der Z. Elch.

Ivar J. Moltkehansen beschreibt in einem Vortrage, betitelt „Merkwürdige Beobachtungen", eine Silberabscheidung auf der Anode.[1] Zwei Pt-Elektroden wurden so, wie die Fig. 71 zeigt, mit der Spitze einander gegenüber in die Fl. gebracht und Strom hindurchgeschickt. Es schied sich Silber sowohl an der kathodischen Spitze wie auch an der Anode ab, aber hier etwas weiter zurück. Leider hat Vf. die Niederschläge nicht analysiert.

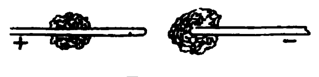


Fig. 71.

Indium. — In einer ausgedehnten Arbeit über Indium[2], in der das Metall als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen benutzt wurde, beschreibt A. Thiel eine elektrolytische Methode zur Darst. dieses Metalles. Als Elektrolyt diente Sulfatlsg., die zur Abstumpfung der anodisch entstehenden Säure mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt wurde. Unter 4,5 Volt scheidet sich kein Indium ab, schon abgeschiedenes wird sogar bei dieser Spannung wieder gelöst. Bei 5 Volt jedoch erhält man das Indium als silberweißes Metall in zusammenhängendem blanken Überzug auf Pt. Das unreine zu Sulfat umgearbeitete Metall wurde fraktioniert elektrolysiert, doch enthielten schon die ersten Fraktionen das unedlere Cd in größerer Menge. Auch wurde nach mehrfachem Gebrauch die Pt-Kathode erheblich

1) Trans. Am. Elch. Soc. **5**. 273 bis 274.
2) Z. anorg. Chem. **40**. 280 bis 335.

angegriffen. Deshalb wurde das so elektrolytisch gewonnene Metall noch einmal sorgfältig chemisch gereinigt und das Sulfat mit einer Silberspitze als Kathode elektrolysiert, zuerst mit 24 Volt, später mit 8 Volt und 5 Amp. Das erste Metall entsteht an der Kathode fest haftend und bildet nunmehr die Kathode, und von ihm aus wächst das weiter niedergeschlagene In in Kristallbäumen aus. Auf diese Weise kann nichts von dem Kathodenmetall in das In kommen. Anscheinend bildet das Metall oktaedrische Kristalle. Vf. beschreibt das Metall und viele Verbb. und bestimmt die Leitf. von $InCl_2$-Lsgg. und das elektromotorische Verhalten (s. S. 355). Das sehr weiche Metall läßt sich mit der Natriumpresse leicht zu meterlangen Drähten auspressen.

Auch L. M. Dennis und W. C. Geer[1] haben zwecks Atomgewichtsbestimmung das Indium elektrolytisch dargestellt. Das In fällt elektrolytisch in Ggw. von Hydroxylamin, Pyridin und Ameisensäure leicht aus seinem Chlorid oder Nitrat aus. Oxalsäurehaltige Lsgg. geben keinen guten Niederschlag; auch bei essigsaurer Lsg. wird die Farbe leicht grau und das Metall leicht schwammig. Ist Pyridin zugegen, so wird das Metall glänzend weiß und kompakt und eisenfrei, auch wenn Eisen in der Lsg. zugegen war. Aus hydroxylamin- und hydroxylaminchlorhydrathaltigen Lsgg. erhält man ebenfalls gutes, festes Metall. Die besten Resultate erzielt man folgendermaßen: Gelbes In_2O_3 wird auf dem Wasserbade in 6 n. H_2SO_4 gelöst, wobei man Überschuß der Säure vermeidet. Zu dieser Lsg. gibt man 25 ccm Ameisensäure (D = 1,20) und 5 ccm NH_3 (D = 0,908) und verd. auf 200 ccm. Stromdichte 9 bis 12 Amp./qdm; die Menge des ausgefällten Metalles schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0,2 und 1,5 g. Das In gelangte auf einer rotierenden Kathode, einer Classenschen Schale oder auch auf kleinen Platinstreifen zur Absch. Unter dem Mikroskop sieht die Absch. glänzend kompakt und kleinkristallinisch aus. Die Platinkathode wird nicht angegriffen, wenn Ameisensäure zugegen ist. Fehlt diese Säure jedoch, so entsteht Platinschwarz in kleinen Mengen, wenn man das Chlorid elektrolysiert.

Antimon. — E. Cohen hat mit seinen Schülern eine Reihe von Untersuchungen über das explosive Antimon gemacht. E. Cohen und W. E. Ringer[2] geben zunächst eine wertvolle geschichtliche Über-

1) Ber. 37. 961 bis 962; J. Am. Chem. Soc. 26. 437 bis 438.

2) Z. physik. Chem. 47. 1 bis 28.

sicht über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet des explosiven Sb. Das Hauptergebnis derselben ist, daß noch eine große Reihe von Fragen offen sind, die Vff. zu schließen sich hier mit Erfolg bemühen. Vff. stellten das explosive Sb her durch Elektrolyse von $SbCl_3$-Lsgg. mit einem Überschuß von HCl. Die Anode bestand aus einem Sb-Stab, hergestellt aus käuflichem, unter KCN geschmolzenem Metall. Die Anode wurde in Fließpapier eingewickelt, außerdem war sie mit einer unten geschlossenen, seitlich mit Löchern versehenen Glasröhre umkleidet. Als Kathode diente ein dünner Pt-Draht. Die Lsg. wurde stark gerührt, um Konz-änderungen an den Elektroden zu vermeiden. Um die Lsg. zu analysieren, wurde die Neumannsche elektroanalytische Vorschrift verwendet (Temp. 80°, 2,5 bis 3,2 Volt, 0,8 bis 1 Amp.). Die Resultate sind gut, wenn man nur sorgfältig jedes Eisen aus der Lsg. entfernt. Um das Metall vom anhaftenden $SbCl_3$ zu befreien, wurde es mit drei Teilen absolutem Alkohol und einem Teil Äther gewaschen, welches ein vorzügliches Lsg-mittel für $SbCl_3$ ist. Wasser greift dagegen auch das Sb an. Zur Analyse wurde die Pt-Elektrode, auf der das Sb niedergeschlagen war, vorsichtig in eine Glasröhre geschoben und durch schwaches Bewegen zur Explosion gebracht. Oben war das Glasrohr mit einer Kühlschlange umwunden, um das bei dem nunmehr erfolgenden Erwärmen des explodierten Metalles entweichende $SbCl_3$ auf der Glasröhre zu kondensieren. Man darf nicht zu hoch erhitzen, sonst bildet der Pt-Draht mit Sb eine Legierung. Zunächst ergab sich, daß das $SbCl_3$, welches stets in dem explosiven Sb vorhanden ist, nicht etwa mechanisch gebunden ist, denn wenn man das explosive Sb bei — 80° pulverisiert, was ohne Explosion geht, so läßt sich mit Alkohol kein $SbCl_3$ ausziehen. Auch nach der Explosion ist das $SbCl_3$, bevor es durch Erwärmen ausgetrieben wird, nicht mechanisch gebunden, denn es läßt sich auch aus dem explodierten Sb durch Alkoholäther nicht ausziehen. Es ergab sich aber, daß stets Salzsäure im Antimon vorhanden ist, und daß ferner das Sb auch andere vorhandene Elektrolyte, z. B. NH_4Cl, Sb_2S_3 und H_2SO_4, ja auch Wasser einschließt. — Nun wurden die quantitativen Versuche über die Abhängigkeit der Zus. des Sb von den Versuchsbedingungen gemacht. Die HCl-Konz. hat keinen Einfluß, ebensowenig anscheinend die Stromdichte. Eine Stromdichte-Erhöhung auf das Achtfache ergab nur eine ganz geringe Änderung des beim Explodieren ausgetriebenen $SbCl_3$. Von bedeutendem Einfluß ist aber die Konz. des $SbCl_3$ in der Lsg. Die Kurve (Fig. 72) zeigt die Abhängigkeit des in dem Metall vorhandenen $SbCl_3$ von der $SbCl_3$-Konz. der Lsg.

Bei den (durch Kreuze markierten) Versuchen 1, 2 und 3 war kein explosives Sb entstanden, und das Metall enthielt etwa 1,7 % Chlorid. Bei der Konz. von ungefähr 10 macht die Kurve einen Sprung, und von da ab wird das Sb explosiv. Aber auch bei den nicht explosiven Stäben ist das eingeschlossene $SbCl_3$ nicht etwa mechanisch eingeschlossen. Von Einfluß ist auch die Temp. So gibt eine 15proz. Lsg., welche bei 0° explosives Sb liefert, ceteris paribus bei 50° ein Metall von nichtmetallischem Aussehen, welches nicht explosiv ist. Folgende Tabelle zeigt den gleichzeitigen Einfluß von Konz. und Temp.

Gehalt der Lsg. an $SbCl_3$	Temp.	Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbCl_3$	Bemerkungen
15,6 %	0	3,81 %	metallisch glänzend, explosiv.
	30,0	1,76 %	metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv.
	50,3	1,90 %	desgl.
	93,5	0,17 %	pulverig, nicht explosiv.
21,24 %	0	5,22 %	metallisch glänzend, explosiv.
	30,0	5,54 %	desgl.
	50,5	2,64 %	metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv.
	96,0	0,76 %	desgl.

In dem gestrichelten Gebiet der Kurve (Fig. 72) ist die Bildung von explosivem, resp. nicht explosivem Sb sehr von der Stromdichte abhängig. Auch die Stellung des Sb zur Anode ist von Einfluß. Eine 10proz. Lsg. gab bei 17° explosives, bei 23° nicht explosives Metall; bei etwas schwankender Temp. erhielten Vff. explosives Metall, welchem in dicken Knollen nicht explosives Metall überlagert war.

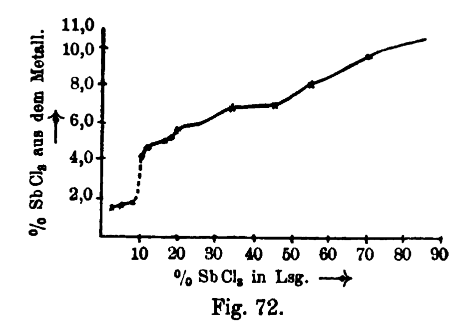


Fig. 72.

In einer anderen Veröffentlichung über das Atomgewicht des Antimons[1] zeigen E. Cohen und Th. Strengers, daß die Atomgewichtsbestimmung von Popper[2] durch Elektrolyse von $SbCl_3$-Lsgg. zu zufälligen Werten hat führen müssen, weil, wie die im vorigen Ref. besprochene Arbeit beweist, der $SbCl_3$-Gehalt des gefällten Sb von der Konz. des Elek-

1) Kon. Ak. van Wetensch. Amst. 1903. 543 bis 550.
2) Lieb. Ann. 233. 153 (1886).

trolyten abhängt. Vff. fanden, daß das so gewonnene Atomgewicht des Sb von 120,87 auf 121,89 steigt, wenn die Konz. des $SbCl_3$ von 2,3 auf 83,3 g pro 100 ccm Lsg. erhöht wird.

Dieselben Resultate, wie im vorletzten Ref. beschrieben, mit einigen Erweiterungen, finden Ernst Cohen, E. Collins und Th. Strengers in einer weiteren Untersuchung „physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon."[1] An die Elektrolysenversuche von $SbCl_3$-Lsgg. wurden Versuche in anderen Lsgg. angeschlossen. Eine Lsg. von $SbCl_3$ in Äthylalkohol gibt ebenfalls unter gewissen Bedingungen explosives Antimon. Folgende Kurve (Fig. 73) gibt die Abhängigkeit des beim Erhitzen aus dem Niederschlag ausgetriebenen $SbCl_3$ in Gewichtsprozz. von dem Gehalt der Lsg. an $SbCl_3$ in Gewichtsprozz. Das Metall, welches unter 2% $SbCl_3$ enthält, ist nicht explosiv, das, welches mehr als 2% enthält, ist explosiv. Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts nach dem Faradayschen Gesetz ergaben wiederum ein höheres Atomgewicht bei den aus höher konz. Lsgg. gewonnenen Metallniederschlägen. Hier sei gleich bemerkt, daß das bei allen folgenden Versuchen der Fall war, ja sogar bei der Absch. des Sb aus SbF_3, wobei fast kein SbF_3 eingeschlossen wird. Elektrolyse von Lsgg. von $SbBr_3$ gab stets explosives Antimon und der Gehalt des Metalles an $SbBr_3$ stieg von 11 bis 14%, wenn der Gehalt der Lsg. von 4 auf 70% zunahm. Das Metall läßt sich aber sehr viel weniger leicht zur Explosion bringen als das aus $SbCl_3$-Lsgg. erhaltene und hat ein etwas anderes Aussehen. Hier hat die Stromdichte nur einen kleinen Einfluß auf den $SbBr_3$-Gehalt des Metalles. Aus einer 5proz. Lsg. von SbJ_3 erhielten Vff. ein explosives Metall mit 17,7% und aus einer 50proz. Lsg. ein solches mit 19,14% SbJ_3. Durch Erniedrigung der Stromdichte konnten Vff. es auf 24,6% bringen. Das Metall ähnelt dem aus $SbBr_3$, sieht aber etwas mehr schwammig aus und die Explosion ist nur durch Erhitzen, nicht durch Kratzen zu erreichen. Aus SbF_3 erhält man ein Metall von ganz anderem Aussehen, welches nicht explosiv ist und nur sehr wenig SbF_3 einschließt.

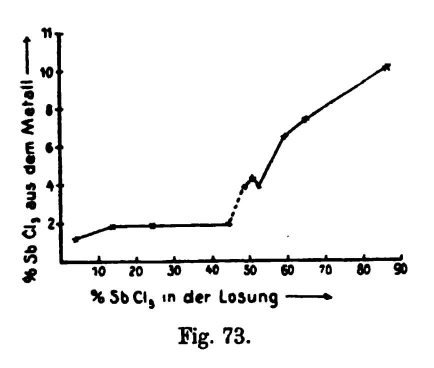


Fig. 73.

1) Z. phys. Chem. 50. 291 bis 308.

Proz-gehalt der Lsg. an SbF_3 . .	4,35	45,97	64,63.
„ des Metalles an SbF_3 . .	0,13	0,04	0,08.

Legierungen und Amalgame. — A. Siemens ist es in einer Arbeit Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen[1] gelungen, Legierungen von wasserzersetzenden Metallen herzustellen. Metalle, die unedler sind als H, lassen sich bekanntlich nur ausfällen, wenn das Kathodenmaterial eine hohe Überspannung für H hat, oder wenn durch Aufnahme der abgeschiedenen Metalle in eine Legierung das Absch-potential erniedrigt wird. Deshalb ist es möglich, aus einer Salzmischung zweier Metalle bei passend gewählter Konz. unedle Metalle zugleich mit edleren abzuscheiden. Vf. versuchte, ob aus Salzmischungen die Metalle Mg, Al, Li, Na, K und NH_4 gleichzeitig ausgeschieden werden mit Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Sn, Cu und Ag. Am eingehendsten wurde der Fall NiMg geprüft. Der Gehalt an $MgSO_4$ blieb konst. Als Anoden dienten Ni-Bleche. Die gewonnenen Legierungen ließen sich elektrolytisch trennen, da bei kleinem Mg-Gehalt dieses nicht mit dem Ni zusammen ausfällt. Bei 90° und 10 Amp./qdcm erhielt Vf. aus einer Lsg. von 8 n.$MgSO_4$ + 8 n.$NiSO_4$ ein Ni mit 0,2 % Mg und bei 8 n.$MgSO_4$ und 2 n.$NiSO_4$ 1,3 %. Der Prozentgehalt an Mg wächst also mit abnehmender Ni-Konz. Bei noch kleinerer Ni-Konz. wurde das Metall aber schwammig. Wenn man jedoch bei niederer Ni-Konz. auch mit der Stromdichte herabgeht, so wächst wieder der Mg-Gehalt des Metalls. Bei 18° und 10 Amp. scheidet sich kein Mg mit aus, wohl aber bei 18° und 3 Amp./qcm. Mit 5 Amp. in einer Lsg. von 8 n.$MgSO_4$ und 0,5 $NiSO_4$ erhielt Vf. bei 90° ein Metall mit 4,7 % Mg. Die Legierung haftet sehr gut an der Kathode und zeigt nicht die Neigung der reinen Ni-Niederschläge, sich aufzurollen und abzufallen, selbst nicht, wenn sie auf Fe abgeschieden ist. Co verhält sich ähnlich wie Ni, Fe nimmt nicht über 0,3 % Mg auf, Cd, Zn und Cu gar keins.

Ein scharfes Mittel, Spuren von unedleren Metallen in Metallniederschlägen zu entdecken, bieten die Potentialmessungen. Vernickelte Elektroden enthalten oft Nickeloxyd, das ihnen ein edleres Potential aufdrückt. Man erhält oxydfreie Ni-Niederschläge durch häufigen Wechsel der Anoden und des Elektrolyten. Dennoch erhielt Vf. Schwankungen des Ni-Potentials zwischen 0,216 und 0,228, im Mittel 0,221 für $H^{\cdot} \rightarrow H = 0$ (vgl. S. 354 und 356). Die Mg-Ni-Elektroden zeigten 0,282 Volt. Das aus Al- und NH_4-haltigen Ni-Lsgg. ab-

1) Z. anorg. Chem. **41**. 249 bis 275.

geschiedene Ni hatte ein niedrigeres Potential als 0,221, es enthält also kein Al resp. NH_4. Aus K- oder Na-haltigen Lsgg. fällt Ni von höherem Potential aus, das aber unbeständig ist. Das aus einer Na-haltigen Lsg. ausgeschiedene Sn hat das Potential 0,245, während das des reinen Sn 0,236 ist. Sack hat durch Zusammenschmelzen eine Sn-Na-Legierung von 5,6 % Na erhalten, welches das Potential 0,25 hatte, wahrscheinlich ist die elektrolytisch erhaltene Legierung von ähnlicher Zus. Das Zn-Potential, 0,761, erhält durch Zusatz anderer Stoffe keine merkbare Erhöhung. Ag nimmt die Alkalien nicht auf. Al ließ sich überhaupt mit keinem der oben genannten edleren Metalle gleichzeitig abscheiden. Li scheidet sich spurenweise mit Ni zusammen aus und verbessert den Ni-Niederschlag. Mg und Ni bilden, wie Vf. aus der Zers-spannungskurve schließt, keine bestimmte Verb., sondern sind in allen Verhältnissen mischbar. Um zu ermitteln, ob ebenso wie in den gemischten NH_4-Ni-Salzlsgg. auch bei den Ni-Mg-Mischungen Doppelsalze vorhanden sind, machte Vf. Gefrierpunkts- und Überführungsmessungen. Das Ni geht zur Kathode, und die Gefrierpunkte berechnen sich additiv aus denjenigen der reinen Salzlsgg.; ein Doppelsalz, das Ni im Anion hat, ist also in den Ni-Mg-Salzmischungen nicht anzunehmen.

A. Coehn[1] hat ein Radium-Baryum-Bromid in bezug auf sein elektrolytisches Verhalten untersucht. Das Präparat wurde in Alkohol, Aceton und Pyridin gelöst und zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Beide Elektroden wurden sehr aktiv, doch beruht dies wahrscheinlich auf Induktion, denn es läßt sich selbst Ba auf der Elektrode nicht merkbar abscheiden. Benutzt man Hg als Elektrode, so nimmt nach Unterbrechung der Elektrolyse, Abkühlen und Trocknen der Kathode die Aktivität nicht, wie in den vorigen Fällen ab, sondern sie nimmt dauernd zu bis zu einem Maximum, und die Auflsg. des Amalgams in verd. HBr gibt ein dauernd aktives Bromid. Es ist also Ra niedergeschlagen. Nach der Stellung des Ra im periodischen System ist zu vermuten, daß Ra sich am Hg leichter abscheidet als Ba, also vielleicht elektrolytisch von diesem zu trennen ist; trotzdem die Elektroaffinität in der Reihenfolge Ca, Sr, Ba, Rd wächst, nimmt die Absch-spannung an Hg-Kathoden in derselben Reihenfolge ab. Dies gelang nun nicht, wiewohl das Material, welches aus der Quecksilberkathode gewonnen wurde, erheblich aktiver war, als das Ausgangsmaterial, woraus hervorgeht, daß vorzugsweise Ra abgeschieden war. Sehr gut eignet sich als

1) Ber. 37. 811 bis 816.

Kathode amalgamiertes Zn in Form von Stäbchen oder Drähten, die mit Hg überzogen sind. Die Stäbchen nehmen so viel Ra auf, daß zwar eine Wägung noch nicht möglich ist, daß man aber mit denselben sehr gut die Wirkung des Ra bei Demonstrationen zeigen kann. Als Anode benutzt man am besten ein Silberdrahtnetz. Nimmt man statt der wäss. Lsg. eine solche in Methylalkohol, so geht die Amalgambildung noch glatter vor sich. Macht man mit diesem Präparat die üblichen Versuche, so zeigt sich, daß, wie die Ra-Salze, so auch das metallische Ra im Laufe der Zeit seine Aktivität bis zu einem Maximum steigert.

In einer Arbeit Beiträge zur Kenntnis der Amalgame bespricht Wilhelm Kettembeil[1] die Fähigkeit der Metalle, an Hg-Kathoden bei der Elektrolyse Amalgame zu bilden, in Beziehung zu ihrer Stellung im periodischen System. Die Metalle der beiden ersten Gruppen des Systems bilden so beständige Amalgame, daß ihre Absch-spannung dadurch unter diejenige des H herabgedrückt wird. Den Übergang zu einer zweiten Klasse bilden Be und Mg, deren Amalgame unbeständig sind. Die Metalle der beiden nächsten Gruppen des Systems bilden aus wäss. Lsgg. keine Amalgame, soweit sie dreiwertig sind. Die zweiwertigen bilden Amalgame. Alle anderen Metalle lassen sich am Hg kathodisch abscheiden, letzteres nimmt sie aber nur in geringer Menge oberflächlich auf, und sie scheiden sich deshalb in reinem Zustande auf ihm ab; Vf. untersuchte die seltenen Erden Zr, Th, Ce, Y und Di, es entsteht aber bei der Elektrolyse ihrer Salze an Hg-Kathoden kein Amalgam. Weiter bestimmte Vf. die Zers-spannungen der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems aus ihren Salzlsgg. am Hg. KOH hat einen Knickpunkt bei 1,98, dem Amalgamierungspunkt, gemessen gegen die Kalomelelektrode. Aus gesättigter $BaCl_2$-Lsg. am Pt fand Vf. die beiden Knickpunkte (alle gemessen gegen die Normalkalomelelektrode) bei 1,07 und 1,16. An Hg findet sich der Punkt bei 1,215, in norm. $BaCl_2$-Lsg. bei 1,265. Amalgambildung tritt hier aber nicht auf. Aus einer Lsg., gesättigt an $Mg(OH)_2$ und $MgCl_2$, fand Vf. an Pt Knicke bei 0,78 und 1,3, an Hg nur den letzteren. Bei Na, Mg und wahrscheinlich bei Ba wird also der zweite Knick durch Ersatz des Pt durch Hg nicht geändert. — Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich speziell mit Alkaliamalgamen. Wenn der Knick einige Zehntel Volt über dem H-Knick, bei dem sich nach Nernst[2] das Ion MH_2 abscheiden soll, diesem Vorgang entspricht,

1) Diss. Göttingen; Z. anorg. Chem. **38**. 213 bis 231.

2) Ber. **30**. 1547 (1897); Z. Elch. **4**. 355 (1898); Z. physik. Chem. **38**. 5.

so müßte man oberhalb dieses Punktes, aber unter der Absch-spannung des Alkaliions, $^{1}/_{8}$ Stromausbeute Amalgam bekommen. Es entsteht kein Amalgam, wahrscheinlich weil sich das Amalgam zu schnell wieder zersetzt. — Aus der Nernstschen Formel geht hervor, daß man sowohl aus K-Amalgam und Na-Salz-Lsg. Na-Amalgam wie aus K-Salzlsg. und Na-Amalgam K-Amalgam gewinnen kann, es fragt sich nur, ob beides bis zu einem meßbaren Grade stattfindet. Vf. wies es nach, indem er Ketten der Form

K-Amalgam | KOH —— NaOH | Hg

bildete und das letztere nach Stromöffnung auf seinen Alkaligehalt untersuchte; bei Eintauchen der rechts entstandenen Amalgame in NH_4Cl ergab sich stets das durch sein Aufblähen charakteristische Ammoniumamalgam, ein Beweis, daß sich Na-Amalgam gebildet hatte. Daß umgekehrt K-Amalgam durch Na-Amalgam gebildet wird, ist schon durch Berthelot bewiesen. Mißt man bei Kurzschluß das Potential beider Elektroden gegen die Normalelektrode, so findet man, daß die Amalgambildung sowohl bei K wie bei Na erst bei einem höheren Potential stattfindet, als das Entladungspotential der Komplexionen NaH_2 und KH_2:

$$\text{Na-Amalgam} \underset{2,2}{|} \text{NaCl} —— \text{KCl} \underset{2,1\ \text{Volt}}{|} \text{Hg}$$

$$\text{K-Amalgam} \underset{2,2}{|} \text{KCl} —— \text{NaCl} \underset{2,1\ \text{Volt}}{|} \text{Hg}$$

Aus den Kurven, die Haber und seine Schüler[1] über die Abhängigkeit der Potentiale von der Konz. des Alkalimetalls im Hg gefunden haben, kann man schließen, wie weit sich K und Na gegenseitig ausfällen können; so findet man, daß ein Na-Amalgam von 21 Atomproz. Na ein K-Amalgam von 9 Atomproz. K bilden kann und umgekehrt.

Elektrolyse; Vorgänge an der Anode.

D. Tommasi weist in einer Notiz über die elektrolytische Auflösung des Platins[2] darauf hin, daß er die neueren Beobachtungen über die Auflsg. des Pt als Anode in einer HCl-Lsg. bereits früher beobachtet habe; in konz. HCl löste sich das Pt auf, in verd. entstanden Chlorsauerstoffverbb., deren Nachweis Vf. genauer beschreibt. Neues enthält die Veröffentlichung außer dieser Prioritätserklärung nicht.

1) Z. Elch. 8. 245, 801; Z. anorg. Chem. 34. 286; Jahrb. 9. 261, 344.
2) Electricien 28. 172 bis 173.

K. Elbs und H. Thümmel[1] untersuchten die wechselnde Wertigkeit bei der anodischen Auflösung[2] von Zinn, Antimon und Wismut in wäss. Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, HCl und H_2SO_4 als Elektrolyten. Als Anoden in Stabform dienten 96,6proz. Sn und „chemisch reines" Sb und Bi. Temp. betrug 10° und 100°, Stromdichte 1, 10 und 100 Amp./qcm, die Konz. des Elektrolyten wurde variiert. Zinn geht unter den verschiedensten Versuchsbedingungen in neutralen und sauren Elektrolyten wesentlich zweiwertig anodisch in Lsg.; vierwertiges Zinn bildet sich nur untergeordnet; die Menge des zweiwertigen beträgt stets über 90 % der Gesamtmenge. Antimon in verd. NaCl gibt eine graue Haut, die den Strom bei Zimmertemp. fast hindert; bei 100° entsteht Antimonoxychlorid, frei von 5-wertigem Sb. In 5 n. NaCl entsteht teils Antimonoxychlorid, teils das Doppelsalz $SbCl_3 3 NaCl$, in 6 n. NaCl entsteht fast nur letzteres, durch das kathodische NaOH wird dann $Sb(OH)_3$ ausgefällt, die in SbOOH übergeht. Bei hohen Tempp. gibt auch diese noch Wasser ab, und bildet Sb_2O_3. In Na_2SO_4-Lsg. bildet sich ein nichtleitender Überzug von basischem Sulfat; man kann die Sb-Elektroden hier als Gleichrichter verwenden. In HCl entsteht ohne Störung $SbCl_3$, niemals $SbCl_5$. In H_2SO_4 bildet sich ein Überzug. Ebenso bildet Bi als Anode nur Verbb. des dreiwertigen Wismut. In verd. NaCl bildet sich $BiCl_3$, das hydrolytisch zerfällt, von 6 n. NaCl ab bleibt die Hydrolyse aus bei allen Tempp. In Alkalisulfaten bildet Bi eine unlsl. nicht leitende Haut. In HCl bildet sich ein Überzug von Oxychlorid, welches aber den Strom nicht hindert; in konz. HCl löst sich Bi glatt auf.

Über das Verhalten von Kupferanoden ist zu erwähnen, daß Ad. Jouve die Arbeit von Wohlwill[3] inhaltlich (teilweise wörtlich übersetzt) in einer Veröffentlichung über Zerfall der Anoden[4] den französischen lesenden Fachgenossen zugänglich gemacht hat.

Eine kurze Polemik von E. Wohlwill und F. Förster[5] über dasselbe Thema behandelt Prioritätsfragen.

---

1) Z. Elch. **10**. 364 bis 367.

2) Die Literatur über wechselnde Wertigkeit bei anodischer Auflsg. ist: W. Bolton, Z. Elch. **2**. 73 bis 79; 93 bis 98; 183 bis 190 (1895); R. Lorenz, Z. anorg. Chem. **12**. 436 (1896); W. Borchers, Z. Elch. **3**. 482 bis 485 (1896); K. Elbs und F. Fischer, Z. Elch. **7**. 343 bis 347 (1900); K. Elbs, Z. Elch. **8**. 512 (1902); K. Elbs und J. Forssell, Z. Elch. **8**. 760 bis 772 (1902).

3) Z. Elch. **9**. 311; Jahrb. **10**. 431 u. 683.

4) L'Électricien **27**. 204 bis 207, 217 bis 220, 233 bis 235, 251 bis 254.

5) Z. Elch. 11. 817 bis 819.

D. Tommasi[1] bemerkt zu der vorjährigen Arbeit von Wohlwill[2] in einer Notiz über die Dissoziation des $CuSO_4$ und die Zersetzung von Cu-Anoden, daß eine $CuSO_4$-Lsg. beim Kochen einen grünen Niederschlag von basischem Kupfersalz bildet. Er gibt eine Reihe von Zahlen an, die zeigen sollen, daß sich immer eine bestimmte Menge je nach der Konz. bildet. Über die Zus. gibt Vf. nichts an; es ist nicht unmöglich, daß man es hier mit einer Mitwirkung des Glases zu tun hat. Vf. glaubt allerdings, daß das $CuSO_4$ durch das Kochen zersetzt wird.

Das Verfahren von Luckow zur Darst. von Bleiweiß gibt nur dann gutes Bleiweiß, wenn bei der Elektrolyse einer 1,5proz. Lsg. von 90 Teilen $NaClO_3$ und 10 Teilen Na_2CO_3 mit Pb-Anode ein Gasgemisch von CO_2 + Luft (1 : 20 Teile) eingeleitet wird, nicht mit reiner CO_2. C. F. Carrier[3] untersuchte, welche Zus. das Anodenprodukt unter versch. Bedingungen erhält. Mit Pb-Kathode entsteht mehr Verlust an Pb durch kathodische Absch. als mit Cu-Kathode, weil an letzterem der H_2 mit kleinerer Überspannung entweicht. Um die Absch. vollkommen zu verhindern, ist Zufügung von CO_3'' nötig. Zusatz von $NaNO_3$ hat einen größeren Effekt als $NaClO_3$ allein. Je verdünnter die Lsg., desto geringer ist die kathodische Pb-Absch. Will man ein Produkt von bestimmter Basizität haben, so muß man die CO_2-Konz. der eingeleiteten Gase genau regulieren.

Ein für die gesamte Technik äußerst wichtiges Problem ist die Verhinderung des inneren Rostens von eisernen Dampfkesseln. Teilweise scheinen derartige Vorkommnisse auf den ersten Anblick hin vollkommen unerklärbar zu sein. So hat man Beispiele, daß von zwei Dampfkesseln, die aus der gleichen Eisensorte gefertigt, nebeneinander eingebaut sind, und mit demselben Wasser gespeist werden, der eine in Ehren ein hohes unverrostetes Alter erreicht, während sich bei dem anderen schon nach wenigen Jahren tiefe Rostwunden einstellen. Am einfachsten bringt man das Rosten dadurch zum Aufhören, daß man Zink in den Kessel hängt, das mit dem Eisen in leitender Verb. steht, und, sich selbst opfernd, das Fe vor Rost schützt. Offenbar hängt die Zerstörung mit wechselnder elektrolytischer Lsg-tension des die Wandungen der Kessel bildenden Eisens zusammen. Eisen ist bekanntlich ein wasserzersetzendes Metall, und die Auflsg-gschw. des Fe hängt außer von dem Unterschied der Lsg-tensionen von H und Fe noch von der Konz. der Eisenionen und der Alkalität ab. Die

1) Elch. Z. **11**. 56 bis 57; Electricien **27**. 355 bis 356; Z. Elch. **10**. 597.
2) Z. Elch. **9**. 311; Jahrb. **10**. 431 u. 683.
3) Trans. Am. Elch. Soc. **5**. 229 bis 232.

durch CO_2 verursachte $H^{\cdot}$-Konz. genügt schon, das Fe zur Auflsg. zu bringen, zumal wenn, wie hier, die Eisenionen in sehr kleiner Konz. vorhanden sind. Andererseits stehen sich Fe und H in der Spannungsreihe sehr nahe, so daß eine sehr kleine Änderung der Lsg-tension des Eisens, wie sie durch Hämmern, Zug usw. verursacht wird, einen verhältnismäßig großen Effekt ausübt, und das so behandelte und dadurch unedler gewordene Eisen bildet für die anderen Teile der Kesselwand denselben schützenden Einfluß wie das Zink, verrostet aber natürlich dabei selber. Kleine Verunreinigungen durch solche Stoffe, an denen der Wasserstoff mit kleinerer Überspannung entweicht als am Fe (fast 0,1 Volt), erleichtern das Rosten infolge der sich ausbildenden Lokalströme ebenfalls. Auch das versch. Potential von Fluß- gegen Schweißeisen dürfte zur Ausbildung von Strömen zwischen beiden mitwirken. — Im Berichtsjahre hat sich eine Diskussion zwischen Fachleuten der Kesselfabrikation über dieses Thema entsponnen, die aber gegenüber dem oben Gesagten nichts Aufklärendes bietet, im Gegenteil durch Aufzählung von Vorkommnissen in der Technik zeigt, daß das oben Gesagte nicht zur Aufklärung aller dieser Vorkommnisse ausreicht, sondern daß hier systematische Untersuchungen, von einem tüchtigen Elektrochemiker durchgeführt, höchst notwendig sind. Die Diskussion dreht sich allerdings hauptsächlich um die vollkommen müßige Frage, ob die Auflsg. elch. oder rein chem. ist. J. Reischle (Innere Verrostung von Dampfkesseln)[1] hält sie für elch., C. Cario[2] glaubt nicht an Ströme im Kessel von einer Intensität, daß sie die starke Verrostung erzeugen könnten. Letzterer meint, daß die Spannungsdifferenzen zu gering sind, vergißt aber, daß man mit den geringsten Spannungen erhebliche Ströme erzeugen kann, wenn nur der Wid. gering genug ist. Da jede Auflsg. eines Metalls mit Bildung von Ionen verbunden ist, so findet auch bei jeder Metallauflsg. eine Elektrizitätsbewegung statt; trotzdem dürfte es nicht richtig sein, alle diese Vorgänge in dem Sinne elch. zu nennen, wie Vff. das Wort gebrauchen, indem sie unter Elch. etwas anderes verstehen als allgemeine Chemie. Wollte man solche Rkk. elch. nennen, so müßte man die Ausfällung von Ag-Ionen durch Cl-Ionen schließlich auch elch. nennen. Jedenfalls wird es nützlich sein, die vorliegende Literatur über diesen Gegenstand, soweit die Vff. sie gesammelt haben, hier aufzuzählen.[3]

---

1) Z. bay. Revisions-Verein 7. 206 bis 207, 217 bis 218; 8. 29 bis 30, 40 bis 42, 60 bis 61. 2) Ib. 8. 59 bis 60; Z. Dampfk.- u. Maschinenbetrieb **1904**. Nr. 4.

3) Engeneer **1901**. S. 350; Fortschr. d. Eisenbahnw. **18**. Ergänzungsheft; Benetsch, Kesselrevision, Verlag v. Vangerow-Bremerhaven; Hillig, Baumaterialien-

Franz Fischer hat seine vorjährigen Versuche[1] fortgesetzt und die Resultate in mehreren Veröffentlichungen niedergelegt: Beiträge zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium[2], die anodische Zerstäubung des Kupfers[3], Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle.[4] Die Versuche mit Kupferanoden ergeben folgendes: Die Cu-Anode in H_2SO_4 erhält einen Übergangswid. infolge Absch. eines festen Salzes, sobald die Bildungsgschw. dieses Salzes größer ist als seine Auflsggschw. Dadurch wird die Anode zum Teil bedeckt, so daß Stromdichte und somit auch Spannungsverbrauch bei konst. Stromstärke zunehmen. Zunächst entsteht $CuSO_4$ und O_2. Wenn aber die Anode warm ist, so bildet sich immer mehr Cu_2SO_4 neben dem $CuSO_4$ und die O_2-Entw. verschwindet. Schließlich steigt die Temp. in den Poren der Schicht bis zum Siedepunkt des Elektrolyten und die Anode zerstäubt unter singendem Geräusch zu Wolken feinsten Kupferstaubes, denn das in der anodischen Kruste reichlich enthaltene Cu_2SO_4 wird von dem entw. Wasserdampf in die kältere Lsg. geschleudert, wo sich unter Cu-Absch. die der tieferen Temp. entsprechende Gleichgewichtslage der Rk. $Cu_2SO_4 \rightleftarrows Cu + CuSO_4$ einstellt. Je höher die Konz. der H_2SO_4, desto höher ist der Siedepunkt, desto heißer ist also die Schicht, und desto mehr Cu_2SO_4 wird gebildet, so daß die Menge Cu-Staub mit der H_2SO_4-Konz. zunimmt. Die Richtigkeit dieser Auffassung vorausgesetzt, ergibt sich, daß 50% des Anodenkupfers primär als Cuprosalz aufgelöst werden. In neutralen Sulfatlsgg. entsteht ebenfalls Cu_2SO_4, erleidet aber Hydrolyse, wodurch orangegelbes CuOH entsteht. Um die Temp. der Anode selber zu messen, wurden Hülsen aus Cu-Rohr mit Hg gefüllt, in dem ein Thermometer stand. Die Durchschnittstemp. des Elektrolyten betrug 15 bis 17°. Die Anode überzog sich bei 0,046 Amp. mit einer Schicht, die bei 3,73 Volt und 0,05 Amp. zerriß und abfiel. Weitere Steigerung auf 8,7 Volt und 0,08 Amp. ergab O_2-Entw., wobei das Cu blank wurde. Das Innere der Anode hatte sich dabei

kunde 15. Juli 1903; Hambuechen, Z. Elch. 7. 888; Reischle, Z. bayr. Revisionsverein **1903**. 175; Rinne, Stahl u. Eisen **1904**. Nr. 2; Schürmann, Z. Ver. Ing. **1903**. Nr. 32; Hilliger, Jahresber. Dampfkesselverein **1902/03**. 30; Freund, Z. angew. Chem. 8. Januar 1904; Stahl u. Eisen **1904**. 266; Diegel, Verh. Ref. Gewerbefleiß **1903**. Heft 3, 4 u. 5; Abegg, Stahl u. Eisen **1901**. Nr. 14; Hilliger, Mitt. aus der Praxis der Dampfkessel u. Dampfmaschinen **1903**. 1039; Mitt. aus der Praxis **1903**. 840.

1) Jahrb. **10**. 434.
2) Z. physik. Chem. **48**. 177 bis 219.
3) Z. Elch. **10**. 421 bis 430.
4) Ib. **10**. 869 bis 877.

auf 24° erwärmt. Nun wurde mit 12,7 Volt elektrolysiert. Innerhalb ½ Stunde sank die EMK auf 12,5 Volt, die Stromstärke stieg von 0,15 bis 1,8 Amp., die Anodentemp. von 32° auf über 100°. Zum Schluß trat Zerstäubung ein, die EMK sank auf 6,67 Volt, die Stromstärke stieg auf 2,7 Amp. und die Temp. blieb auf 106,2 konst.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Aluminiumanode. Auch hier wurde die Temp. der Anode inwendig gemessen, und es ergab sich, daß beim Siedepunkt des Elektrolyten die Zerstäubung eintritt; diese ist also auch hier ein thermischer Effekt. Über die Einzelheiten s. S. 443.

Für beide Metalle gilt folgendes: Solange auf der Cu-Anode die Schicht bleibt, verhalten sich Al und Cu anodisch gleich. Polarisiert man sie anodisch mit einer bestimmten Spannung, so ändert sich zeitlich Anodenpotential und Stromstärke, erstere steigt, letztere sinkt. Wenn aber infolge der in der Schicht entstehenden Wärme die Auflsg-gschw. der Schicht größer wird als die Bildungsgschw., so findet Umgekehrtes statt, Anodenpotential sinkt, Stromstärke steigt stark. Der Wid. der Schicht nimmt in H_2SO_4 mit steigender Schichttemp. beschleunigt ab, beim Cu doppelt so schnell als beim Al. Das Temp-maximum der Schicht ist der Siedepunkt der Lsg. Während unter gewöhnlichen Bedingungen diese Zerstäubung des Cu bei einer Spannung von etwa 15 bis 20 Volt beginnt, so läßt sie sich, wenn die Anode künstlich gekühlt wird, auf 45 Volt verzögern. Beim Al beginnt für gewöhnlich die Zerstäubung bei 20 bis 30 Volt, bei einem wasserdurchflossenen Al-Rohr, also durch künstliche Kühlung läßt die Schichtzerstörung, d. h. das Aufhören der Ventilwirkung sich bis über 200 Volt hintanhalten.

In einer Veröffentlichung über die Erscheinungen bei der Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure[1] hat B. G. Cobb mittels Al-Anoden konz. H_2SO_4 elektrolysiert und versch. Beobachtungen dabei gemacht, die aber zum größten Teil nicht unbekannt sind. Er beobachtete z. B. das bekannte Leuchten der Anode und beschreibt qualitativ den Einfluß, den Zusätze von anderen Stoffen zu der H_2SO_4 ausüben.

Verhalten der Aluminiumanode. — Das Jahr hat eine Anzahl interesssanter Veröffentlichungen über die Al-Anode gebracht.

W. R. Mott[2] findet, daß Al-Platten, welche in Phosphatlsg. anodisch mit einer Haut überzogen sind, in Säurelsgg. weniger

1) Chem. N. **90**. 26 bis 27. 2) Elch. Ind. **2**. 129.

angegriffen werden als unformierte Platten. Der Angriff ist um so schwächer, bei je höherer Spannung die Formierung stattfand. Als korrodierende Lsg. wurde HCl sowie NaCl verwandt. Besonders gegenüber letzterer Lsg. ist die Schutzwirkung auffällig. Der Autor hofft diese Beobachtung praktisch verwenden zu können (z. B. zum Schutze von Schiffsrumpfen aus Al gegen Seewasser). Der Verf.[1] sucht die Dicke der Schutzschicht durch Wiegen der Platten zu bestimmen. Er findet bei 20 Volt in Na_2HPO_4 0,000014, bei 40 Volt 0,000037, bei 60 Volt 0,000038 cm. Aus der zur Formierung nötigen Menge Coulombs berechnet Vf. die Dicke der Schicht unter Annahme, daß $Al(OH)_3$ vorliegt, bei 10 Volt zu 0,000013, bei 50 Volt zu 0,000032, bei 120 Volt zu 0,000064 cm. Endlich wird die Dicke noch aus der Interferenzfarbe, welche die Schicht zeigt, berechnet. Es ergibt sich für 25 Volt 0,00002, für 100 Volt 0,00008 cm. Sulfatlsg. gibt dickere Films als Citratlsg. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Kapazitätsbestimmungen bei Al-Zellen deshalb fehlerhaft sind, weil auf die wechselnde Dicke der Schicht, welcher die Kapazität umgekehrt proportional ist, nicht Rücksicht genommen worden ist.

S. R. Cook[2] mißt die EK, welche eine Kohle-Al-Zelle mit Alaunlsg. als Elektrolyt kurz nach Unterbrechung der polarisierenden Spannung besitzt, in ihrer Abhängigkeit von Temp. und Stromstärke. Bei 48° ist die gemessene höchste Gegenkraft 17 Volt bei 0,02 Amp. Stromdichte, bei höherer polarisierender Spannung steigt der Strom und sinkt die Gegenkraft. Bei 58° beträgt die Stromdichte bei der maximalen Gegenkraft 860 Amp. Vf. findet, daß bei niedriger Spannung der Überzug auf dem Al amorph und unlsl. ist. Derselbe wird aber unter dem Einfluß höherer EKK kristallinisch und gleichzeitig gelöst.

Mott[3] weist darauf hin, daß bei der Versuchsanordnung von Cook jeder Kondensator das gleiche Verhalten wie die Al-Zelle zeigen würde, daß also nichts für eine Gegen-EK, wie sie Cook annimmt, spricht. Vf. bestimmt den Wid. der Schicht in der Weise, daß er zunächst anodisch polarisiert und darauf den Strom kommutiert (wobei die Haut nicht sofort durchschlagen wird). Er findet für Na_2HPO_4 pro qcm bei 25° $10^7\ \Omega$ und einen stark negativen Tempkoeffizienten von der Größenordnung, wie ihn geschmolzene Salze zeigen. Für H_2SO_4-Lsgg. beträgt der Wid. etwa $10^7\ \Omega$ pro qcm. Bei der „kritischen Anodenspannung“ wird die Schicht durchbrochen,

1) Elch. Ind. 2. 268. 2) Phys. Rev. 18. 23. 3) Elch. Ind. 2. 352.

indem die Erhitzung dann ein gewisses Maß überschreitet. Alle Mittel, welche die Temp. herabsetzen, erhöhen die kritische Spannung.

In einer weiteren Arbeit bringt Mott[1] die Fähigkeit der versch. Anionen, mehr oder minder gut isolierende Anodenschichten auf Al hervorzubringen, mit ihrer versch. großen Fähigkeit zusammen, von frisch gefälltem $Al(OH)_3$ adsorbiert zu werden. Daß $Al(OH)_3$ bei analytischen Fällungen schwer frei von Anionen zu erhalten ist, ist bekannt. Warrington (1868) wusch $Al(OH)_3$ mit versch. Lsgg. und fand, daß das $Al(OH)_3$ am meisten von Karbonaten, weniger von Sulfaten und am wenigsten von Nitraten und Chloriden adsorbierte. Dieses ist die Reihenfolge, in welcher die Anionen auch bezüglich ihrer Fähigkeit stehen, eine wirksame Isolierschicht auf Al bei anodischer Polarisation zu bilden. Es läßt sich zeigen, daß frisch aus $AlCl_3$-Lsg. mit NH_3 gefälltes $Al(OH)_3$, wenn man es unter Sulfatlsg. stehen läßt, kompakter und schwerer in Alkali und Säuren lsl. wird. Der Anodenstoß bildet also danach an Al $Al(OH)_3$, das aber sofort das Anion des Elektrolyten adsorbiert und sich dadurch in einen dichten, harten und unlsl. Überzug verwandelt. Das Anion ist um so wirksamer, die „kritische Spannung“ (s. o.) bei der Anodenpolarisation ist um so höher, je höherwertig das Anion ist. Am wirksamsten sind, wie bekannt, Citrate und Phosphate. Der Autor erinnert an die Befunde von Polzenius und Pollak (1899), wonach org. Säuren mit zwei oder mehr Karboxylen besonders brauchbar sind. Chlorate, Thiocyanate, Nitrate, Acetate, Formiate, Chloride sind unwirksame Elektrolyte. Eine analoge Erscheinung ist die Adsorptionswirkung von Sb_2S_3 und As_2S_3, wenn sie aus kolloidalen Lsgg. gefällt werden, gegenüber den Kathionen der Lsg.[2] Diese Sulfide werden um so besser gefällt, je höher die Wertigkeit des Kathions des Elektrolyten ist.

Einer Arbeit wesentlich physik. Inhalts von C. J. Zimmermann[3] sei entnommen, daß es dem Autor unter „geeigneten“ Bedingungen gelang, 1250 Volt aufzuhalten. Die Filmdicke findet derselbe zu 0,000005 bis 0,00005 cm übereinstimmend mit obigen Angaben.

In einer Veröffentlichung „Übergangswiderstand und Polarisation an der Al-Anode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventiloder Drosselzelle“ von Franz Fischer[4], zeigt Vf., daß es

1) Elch. Ind. **2**. 444.
2) Whitnay und Ober, J. Am. Chem. Soc. **23**. 857 (1901).
3) Trans. Elch. Soc. **6**. 147.
4) Z. Elch. **10**. 869.

gelingt anodisch isolierende Schichten von großer Dicke zu erzeugen, wenn man sich gekühlter röhrenförmiger Al-Anoden bedient. Während bei Anwendung von H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,175 und ungekühlten Anoden ein Zerreißen der Schicht und Aufhören der Ventilwirkung bereits bei 22 bis 27 Volt eintritt, läßt sich bei Anwendung einer gekühlten Anode der Stromdurchgang bis über 200 Volt hinaus verhindern.[1] Die so unter hoher Spannung erzeugten Schichten sind so dick und widerstandsfähig, daß auch bei Stromumkehrung die Isolation erhalten bleibt und der Strom während langer Zeit einen sehr niedrigen Wert beibehält. Die Wirkung der Al-Zelle beruht also zweifellos auf Bildung einer festen Isolierschicht. Die Differenz der beiden Polarisationen $Al_{Kathode}$ — Al_{Anode} berechnet Vf. (aus Spannungsmessungen bei der einen und anderen Stromrichtung gegen eine Hilfselektrode) zu 3 Volt, also nahezu derselben Größe wie sie für Wasserzers. an Platinelektroden charakteristisch ist. Die Al-Anode ist also eine O entwickelnde Anode, überdeckt mit einer isolierenden Schicht. Messungen der Dicke dieser Schichten ergeben, daß die Dicke der Spannung proportional ist, bei welcher die Schicht entstand. Da die Endstromstärke, welche sich beim Anlegen wechselnder Spannungen einstellt, stets nahe die gleiche war, so folgt, daß die Widd. der Schichten den Spannungen proportional und da die Schichtdicke der Spannung gleichfalls proportional, daß die Schichten von innen nach außen ziemlich homogen sind. Die sich einstellende Endstromstärke ist ein Maß der Gschw., mit welcher die Schicht sich an der Kontaktstelle mit dem Elektrolyten „lokal" löst; diese Gschw. ist also, wie erklärlich, von der Spannung unabhängig. Daß die Häute so starr und dicht sind, läßt den Vf. vermuten, daß mit der Entstehung des $Al(OH)_3$ noch ein besonderer Austrocknungsprozeß zusammentrifft. Ein solcher ist in Form elektrischer Endosmose denkbar, da $Al(OH)_3$, das in H_2O suspendiert ist, gleichgültig ob das H_2O alkalisch oder sauer ist, nach der Anode wandert. Vf. hat ferner feststellen können, daß eine Paste aus H_2O und $Al(OH)_3$ an der Anode antrocknet, an der Kathode wässeriger wird. Es scheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß die Ventilwirkung durch einen Vorgang unterstützt wird, der darin besteht, daß an der Anode die Schicht durch Endosmose austrocknet und sich anlegt, während sie an der Kathode quillt und sich lockert.

In einer Notiz zu dieser Arbeit erinnert C. Liebenow[2] an einen App. von L. Strasser[3] zur Umformung von niedrig gespanntem

1) Ähnliche Beobachtungen machte W. D. Bancroft (Trans. Elch. Soc. **6**. 13, s. techn. Teil). 2) Z. Elch. **10**. 944. 3) Elektrot. Z. **20**. 498.

in hoch gespannten Gleichstrom. Der App. besteht im wesentlichen aus einem schnell rotierenden Umschalter, der die einzelnen Zellen einer Batterie von 10 Al-Zellen der Reihe nach schnell an die Pole einer 100 Volt-Leitung anlegte. An den Polen der Batterie konnte dann gleichzeitig Hochspannung abgenommen werden.

Einer Veröffentlichung von A. Nodon[1] sei entnommen, daß Mg als Anode für elektrolytische Kondensatoren am besten wirkt, wenn gesättigte Alkalifluoridlsg. Elektrolyt ist. Vf. findet, daß für eine gegebene Oberfläche die Kapazität sich rasch mit der Dauer des Ladestroms vermindert, entsprechend dem Umstand, daß mit letzterem die Dicke der dielektrischen Schicht wächst.

Elektrolyse; Vorgänge in wässerigen Lösungen.

Allgemeines. — In Fortführung der Polemik über Wasserelektrolyse[2] hält A. Neuburger[3] daran fest, daß Simon die Verhältnisse der Wasserzers. als Erster in klarer und unanfechtbarer Weise erforscht habe; Ritter, dem Hoppe die Priorität zuschreibt, lasse wie in vielen Dingen, so auch hier an Exaktheit seiner Darst. zu wünschen übrig, seine Schriften seien ein Gemisch von richtigen Beobachtungen und Phantasie. Vf. führt als Belege zwei Bemerkungen von Kopp[4] und Ostwald an, die zeigen, daß Ritter zu der Erkenntnis, Wasser würde in H_2 und O_2 zerlegt, nicht gelangt ist. Daß die Säure- und Alkalibildung vielleicht von Verunreinigungen des Wassers herrühre, hat Ritter[5] zum erstenmal 1806, also fünf Jahre nach Simon veröffentlicht.

In einer ausführlichen Veröffentlichung über elektrische Reduktion[6] führen F. Haber und R. Ruß das von Haber[7] angeschnittene Thema weiter. Die Mitteilung steht in engster Beziehung zu derjenigen von R. Ruß[8], welche, obwohl früher erschienen, die Fortsetzung der hier besprochenen Untersuchung darstellt. Haber hat früher zwei Ausgangspunkte für die Theorie der elektrischen Reduktion gewählt. Der eine besteht in der Vorstellung, daß an der polarisierten Kathode ergochem. Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen und abgeladenem, mit der Elektrode legiertem oder in ihr gelöstem bezw. adsorbiertem Wasserstoff besteht. Der andere besteht

1) Elch. Ind. **2**. 416.
2) Jahrb. **10**. 442.
3) Z. Elch. **10**. 106; Elch. Z. **10**. 214.
4) Gesch. d. Chem. **1845**. 278.
5) Gesch. d. Elch. S. 162.
6) Z. physik. Chem. **47**. 257 bis 335.
7) Z. physik. Chem. **32**. 193 u. 271 (1901); Z. Elch. **4**. 506, **5**. 77 (1898); Z. angew. Chem. **1900**. 433; Jahrb. **5**. 414, **7**. 251, 459.
8) Jahrb. **10**. 407.

in der Annahme, daß dieser abgeladene Wasserstoff nach den Gesetzen der Rk-kinetik homogener Systeme mit dem gelösten Depolarisator reagiert. Dabei bildet sich die reduzierende Phase an der Kathode unmeßbar schnell, während der zweite Vorgang meßbare Gschw. haben kann. Die erstere Überlegung führt zu dem Nernstschen Ausdrucke

$$E = RT \ln \frac{C_{H}}{C_{H^{\cdot}}},$$

die letztere zu der Formel

$$J = k'' C_{H^{\cdot}} \cdot C_{M},$$

bezw. bei nicht zu Ende verlaufender Reduktion

$$J + k''' C_{MH_2} = k'' C_M C_{H^{\cdot}},$$

wo k'' und k''' Gsch-konstt., C_M die Konz. des Depolarisators, C_{MH_2} die des Reduktionsproduktes und J die Stromstärke ist. Auf dieser Basis ergibt sich, um zunächst nur den Fall nicht umkehrbarer Reduktion zu berücksichtigen,

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C \text{ des Depolarisators}} - \text{Konst.} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Beobachtung lehrt nun, daß die Formel lauten muß:

$$E = x \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C \text{ des Depolarisators}} - \text{Konst.} \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Formel wird durch die Erfahrung nur dann und stets dann bestätigt, wenn Diffusionseinflüsse auf ein Minimum reduziert sind; x hängt also nicht von der Diffusion ab, sondern von der Elektrode, d. h. von der Vergangenheit der Elektrode, von ihrem Material und vom Elektrolyten. Der Annahme, daß an der Grenzfläche „Lsg.|polarisierte Kathode“ hinsichtlich aller beteiligten Stoffe Gleichgewicht besteht, und daß die Abweichungen gegenüber der Gleichung (1) durch Diffusionsgschww. erklärt werden können, schließen sich Vff. nicht für alle Fälle an und betonen besonders nachdrücklich, daß die Formel (2) nicht etwa eine verkleidete Diffusionsformel sei. Da es lsl., besonders org. Stoffe gibt, die auch durch ein gelöstes Reduktionsmittel nur langsam reduziert werden, so ist nicht anzunehmen, daß die Reduktion derselben in heterogenem System, z. B. durch eine Pt_{H_2}-Elektrode, unmeßbar schnell erfolgt. Zudem haben Vff. durch intensive Rührung, kleine Stromdichte und große Konz. des Depolarisators die Verarmung an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt auf ein Minimum vermindert. Das beweisen die Versuche der Vff., und sie beweisen auch, daß die heterogenen, von ihnen studierten Systeme nach den Gesetzen der Rk-kinetik zu behandeln sind,

welche für homogene Systeme gelten, für heterogene aber neuerdings bestritten werden. Von ihren Beweisen ist der folgende hervorzuheben: Vff. untersuchen die Polarisation einer Jod-Jodwasserstoff- und einer Chinon-Hydrochinon-Elektrode. Beide sind äquipotentiell. Die Konz-verhältnisse sind den Verarmungserscheinungen bei der ersteren günstiger als bei der letzteren. Trotzdem polarisiert sich die erstere viel schwächer als die letztere. Die Polarisation der ersteren läßt sich gut als Konz-polarisation deuten, die der letzteren würde nur dann so gedeutet werden können, wenn die Diffusionskoeffizienten von Chinon und Hydrochinon tausendfach von den Diffusionskoeffizienten chem. ähnlicher Stoffe versch. wären. — Die Vff. führen weiterhin für die Erklärung von x der Formel (2) zwei Möglichkeiten an. Die eine besteht darin, daß die in der Formel nach Nernst auftretende Konz. des H in der Elektrodenoberfläche, C_H, nicht nach dem Gasgesetz behandelt werden darf. Nach der von Nernst gegebenen Formelableitung ist nicht ausgemacht, daß für zwei polarisierte Elektroden, welche in Berührung mit H˙-Ionen gleicher Konz. stehen, die Potentialdifferenz betragen muß

$$E - E' = RT \ln \frac{C_H}{C'_H},$$

sondern dieselbe kann den Wert $x RT \ln \frac{C_H}{C'_H}$ haben, indem für die H-Konz. in der Elektrode analoge Gesetze gelten wie für die wirksamen Massen in konz. Lsgg. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß schon bei kleinen polarisierenden Strömen eine Gashaut als Adsorptionsschicht an den Elektroden entsteht, und daß somit bei der Gaspolarisation das Dielektrikum der mol. Doppelschicht an der Kathode geändert wird. Dadurch würde zu der durch die Nernstsche Formel beschriebenen elektrosmotischen Arbeit eine elektrostatische von der Form $\left(1 - \frac{1}{x}\right) EJ$ hinzukommen. Wenn man eine Elektrode mit Gashaut in eine Lsg. eintaucht, so wird die Haut durch das Wasser, d. h. durch das Medium von größerer DC verdrängt; erzwingt man jedoch durch Polarisation, daß das Wasser, welches das Dielektrikum zwischen den Belegungen der Doppelschicht bildet, ganz oder teilweise durch Gas ersetzt wird, so muß man dazu Arbeit aufwenden, und zwar dauernd, wenn diese Gasschicht durch Rk. oder Diffusion fortwährend wieder fortgenommen wird, was z. B. der Depolarisator bei der kathodischen Reduktion tut.

Zu den Messungen benutzten Vff. eine kreisförmige Elektrodenfläche (Kanten und Rückseite mit Glas überzogen), von der aus eine

Lugginsche Kapillare zur Normalelektrode führte. (Die Lugginsche Meßmethode hat sich sehr bewährt.) Lebhafte Rührung sorgte für Gleichheit des Potentials über die ganze Elektrodenfläche hin. Der Elektrolyt wurde durch CO_2 in saurer, durch H_2 oder N_2 in alkalischer Lsg. von Luft befreit. Gemessen wurden also Ketten der Form Polarisierte Elektrode | Elektrolyt — Heber — $^1/_{10}$ n. KCl + HgCl | Hg (Temp. 25°, Spannungsangabe: Kalomelelektrode = — 0,615 angenommen; Vorzeichen des Potentialsprunges bezieht sich auf die Lsg.).

Nitrobenzol: Bei der Reduktion zu Azooxybenzol hat es die Wertigkeit 3, bei derjenigen zu Azobenzol dagegen 4; die Versuche ergaben Zahlen für die Wertigkeit etwas über 3, so daß Azooxybenzol neben Spuren von Azobenzol entsteht, wie die früheren Versuche von Haber schon gezeigt hatten. Folgendes gibt ein Beispiel der Messungen: Konz. des Nitrobenzols 0,0008 Äq./ccm in einer Lsg. von 18,8 Na in einer Mischung von 530 ccm Alkohol + 102,5 ccm Wasser; Potential der Elektrode in dieser Lsg. ohne Strom = — 0,169. Reststrom in der nitrobenzolfreien Lsg., der bei der Stromstärkeangabe in Abzug zu bringen ist, bei 0,246 Volt = $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Strom Amp. 10^{-4}	0	2,25	4,5	9	18	36	72	144	288
E gef.	—0,1690	+0,0823	0,0984	0,1135	0,1280	0,1418	0,1559	0,1684	0,192
E ber.	—	+0,0825	0,0976	0,1123	0,1270	0,1415	0,1561	0,1705	—

E ber. $= 0{,}0482 \log \frac{J}{C} 10^4 + 0{,}1111.$

0,0288 Amp. erzeugen schon Verarmungen, wodurch die Übereinstimmung mit dieser Formel verschwindet. Die Formel stimmt vorzüglich in einem Intervall von 0,087 Volt. Noch besser stimmten die folgenden Versuche und ergaben für die erste Konst. der unter obiger Tabelle mitgeteilten Interpolationsformel Werte sehr nahe 0,0482, für die additive Konst. je nach Vorbehandlung der Elektrode Werte zwischen 0,11 und 0,085. Bei Messungen mit konst. Stromstärke ergab sich die erste Konst. etwas höher, 0,0512 bis 0,0515, die additive Konst. aber wieder $\sim 0{,}1$.

p-Nitrophenol. Hier wurden die Messungen etwas anders gemacht, aber mit demselben Resultat, daß die Potentiale sehr genau der logarithmischen Formel (2) gehorchen, solange Diffusion und Verarmungserscheinungen ausgeschlossen sind, sonst dagegen nicht. Die Zahlenwerte der Konstt. schwanken zwar bei den versch. Versuchsreihen etwas, sind aber nicht weit entfernt von

$$E = 0{,}065 \log \frac{J}{C} + 0{,}25.$$

Reversible Depolarisatoren. Den Vff. kam es darauf an, das Verhalten zweier reduzierbarer Stoffe, die untereinander im Gleichgewicht stehen, an kathodisch polarisierten Elektroden zu studieren; die Stoffe sollten sich aber dadurch unterscheiden, daß die Reduktion des einen sehr langsam, die des anderen sehr schnell verläuft. Ein Beispiel bildet die reversible Rk. zwischen Chinon und HJ zu Hydrochinon und Jod:

$$C_6H_4O_2 + 2\,HJ \rightleftarrows C_6H_6O_2 + J_2.$$

Beide lassen sich kathodisch reduzieren, und zwar nach den Gleichungen

$$C_6H_4O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus E \rightleftarrows C_6H_6O_2$$

$$J_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus E \rightleftarrows 2\,JH.$$

Chinon wird durch den abgeladenen Wasserstoff sehr langsam, aber reversibel reduziert, J_2 dagegen schnell. Das Gleichgewicht zwischen Hydrochinon und Jod wurde bestimmt, chem., indem die Farbänderung der Lsg. (infolge des J_2) beobachtet wurde, elektrisch durch Messung von Ketten der Form

$$Pt_{H_2} \mid \text{Hydrochinon} — J + HJ \mid Pt_{H_2}$$

mit konst. Chinhydron[1]-Konz. und veränderter JH-Konz. und durch Beobachtung der Umkehr der Stromrichtung. Ferner wurde das Potential einer zum Gleichgewicht gelangten Rk-mischung gemessen und verglichen mit den Potentialen von ungemischten Lsgg., in denen aber die Konz. der betr. Stoffe dieselbe war wie in jener. Fügt man zu einer Lsg. von 0,1 Äqu./Liter Chinhydron die nach den chem. Versuchen damit im Gleichgewicht stehenden Mengen 0,1 Äqu./Liter Jod und 0,0409 Äqu./Liter HJ, so ändert sich das Potential der Lsg. an den versch. unangreifbaren Elektroden bei 25° wie bei 15° nur um einen ganz kleinen Betrag, nämlich um 0,0003 bis 0,0015 Volt, um den die Elektrode unedler wird (wasserstoffähnlicher). Untersucht man aber die nach chem. Feststellung im Gleichgewicht mit Chinhydron befindlichen Konzz. an J_2 und HJ für sich, so findet man, daß ihnen allgemein ein Potential zugehört, das 0,01 Volt unedler ist. Es fragt sich, welche Elektrode an dieser Mißstimmigkeit schuld ist. Wenn auch Chinonlsgg. bei versch. Proben etwas versch. Werte geben, so kehrt doch bei derselben Lsg. das Potential stets auf den ersten Wert zurück, wenn die Elektrode inzwischen polarisiert wurde. Zufügung von Chinhydron hat keinen Einfluß, da es wegen des Gleichgewichtes

$$\text{Chinon} + \text{Hydrochinon} \rightleftarrows \text{Chinhydron}$$

---

1) Chinhydron ist ein Kondensationsprodukt von Chinon und Hydrochinon.

das Verhältnis der Konzz. von $C_6H_4O_2$ und $C_6H_6O_2$ nicht ändert. Die Messungen ergaben für eine frisch bereitete Chinhydronlsg. von 0,05 Mol/Liter:

Metall:	platin. Pt.	blankes Pt	Au	Ir	Mittel
25°	0,7433	0,7426	0,7426	0,7430	0,7429
15°	0,7503	0,7498	0,7500	0,7503	0,7501

Temp-koeffizient also — 0,00072; eine andere Versuchsreihe gab — 0,00068, im Mittel also — 0,00070. Nach der Helmholtzschen Gleichung ergibt sich hieraus für die Wärmetönung der Rk.

$$\text{Chinon} + H_2 = \text{Hydrochinon} + 183 \text{ Kilojoule},$$

während Stohmann kalorimetrisch 185,2 Kilojoule fand.

Die Jod-Jodwasserstoffelektrode ist gegen H_2 empfindlich, der ihr Potential um 0,01 Volt verschiebt. Das ist dieselbe Differenz, wie in den obigen Versuchen, so daß diese Elektrode an der Mißstimmigkeit schuld zu sein scheint. Das Potential am Pt und Ir (Au wird angegriffen) ist bei 25° 0,7324 ± 0,0005, bei 15° 0,7387, also $\frac{dE}{dT} = -0{,}00063$. Die Jod-Jodwasserstoffelektrode ist in diesem Konz-bereich sehr viel empfindlicher gegen eine Konz-änderung des HJ als die Chinhydronelektrode gegen eine solche des Hydrochinons.

Chinhydron. Nennt man E_d den Unterschied zwischen dem Gleichgewichtspotential einer ruhenden Elektrode und demjenigen der polarisierten Elektrode, so erhält man aus der Haberschen Formel

$$E_d = a \log \frac{J + bC}{bC},$$

wo C die Konz. des Chinhydrons, J wieder die Stromstärke und a und b Konstt. sind. Bei konst. Chinhydron-Konz. und verändertem Strom schließen sich die Messungen sehr gut dieser Gleichung an, bei kleineren Konzz. jedoch weisen die Messungen auf ein Gemisch von Einflüssen der Diffusions- und Rk-Gschw. hin.

Jod-Jodwasserstoff. Die Elektrode ist durch 0 bis $2{,}10^{-4}$ Amp. nur unmerklich polarisierbar, während die Chinhydronelektrode im gleichen Intervall ihr Potential um 0,06 bis 0,075 Volt änderte. Bei hohen Stromstärken ändert sich die Polarisation, aber nicht logarithmisch, sondern annähernd linear mit der Stromstärke,

$$E_d = kJ,$$

und das ist auch die theoretisch sich ergebende Beziehung zwischen E und J. Die Erscheinungen sind also ganz andere, als an der Chinhydronelektrode, und man kann das erklären, wenn man annimmt, daß der Jodelektrode im Gegensatz zu der anderen das Potential nur durch Diffusion, nicht durch Rk-Gschw. aufgedrückt wird.

Kohlenstoffgruppe. — Alfred Coehn und Stefan Jahn haben die elektrolytische Reduktion von Kohlensäure[1] zu Ameisensäure untersucht. In saurer mit CO_2 gesättigter Lsg. und in Lsg. von Na_2CO_3 zeigten die Zers-spannungsmessungen keine Andeutung einer Reduktion der CO_2 und es entstand auch kein Reduktionsprodukt derselben. Anwesenheit von $NaHCO_3$ aber verursacht Bildung von Ameisensäure, aber es entsteht kein anderes Reduktionsprodukt, weder Oxalsäure noch Formaldehyd usw. Als Kathode in einem Becherglas stand ein Zylinder von 250 qcm einseitiger Oberfläche aus Pt, Pd, Ni, C, Hg oder Zn; als Anode diente Pt-Blech in einer Tonzelle. Elektrolyt war eine kalt gesättigte K_2SO_4-Lsg., durch die CO_2 geleitet wurde, so daß an der Kathode durch die Elektrolyse $KHCO_3$ entsteht. Stromdichte 0,001 Amp./qcm. An frisch verzinktem Zn entsteht Ameisensäure bis 50% Stromausbeute. Die besten Resultate gibt amalgamiertes Zn, wenn es vor jeder Elektrolyse frisch amalgamiert wird. Bei wiederholter Benutzung des Zylinders steigt die Ausbeute erst von Versuch zu Versuch, fällt dann aber plötzlich auf fast Null ab, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

57%   76%   82%   1%   25%   23%   10%   29%.

Der Zylinder nimmt also einen aktiven aber sehr labialen Zustand an, eine Überschreitung gewisser Stromdichten scheint diesen Zustand zu vernichten. Bei Vermeidung von Stromschwankungen und bei starker Rührung gelangten Vff. auf 100% Stromausbeute. Es ist aus allem zu schließen, daß nur HCO_3-Ionen (nicht das undiss. Karbonat oder CO_3''-Ionen), und zwar nur an Elektroden hoher Überspannung reduziert werden und zwar nur zu Ameisensäure.

Stickstoffgruppe. — Nach M. Traube[2] geht die Oxydation des NH_3 zu NO_2' in Ggw. von $Cu(OH)_2$ und Luftsauerstoff nach der Gleichung

$$2\,CuO + NH_3 + O_2 = HNO_2 + H_2O + Cu_2O$$
$$Cu_2O + O = 2\,CuO$$

vor sich. Die Aufnahme von O_2 durch die Lsg. von Cu(OH) in NH_3 geschieht aber langsam. Wilhelm Traube u. Arthur Biltz versuchten in einer Arbeit über die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferoxyd[3] die O_2-Aufnahme durch Elektrolyse zu beschleunigen. Während bei der Elektrolyse alkalischer, NH_3 ent-

1) Ber. **37**. 2836 bis 2842.
2) Ges. Abhandl. 393 (1881).
3) Ber. **37**. 3130 bis 3138.

haltender Fll. für gewöhnlich kein Nitrit entsteht, so geschieht dies leicht, wenn etwas $Cu(OH)_2$ zugegen ist, in einer Stromausbeute von 75 bis 90%. Die Stromausbeute steigt von Beginn des Versuches an zu einem Maximum, und fällt dann langsam, letzteres infolge weitergehender Oxydation zu Nitrat; bei langer Elektrolyse ist die Umwandlung in Nitrat quantitativ. Bei den meisten Versuchen konnte eine größere Nitritkonz. als 7% nicht erreicht werden. Vielleicht ist das durch andere Zus. der Lsgg. zu erreichen. Mit einer Lsg. von 85 ccm 20proz. NaOH und 65 ccm 10proz. $Cu(OH)_2$-haltiger NH_3-Lsg., der soviel $NaNO_2$ zugesetzt wurde, daß sie in bezug auf dieses 7,4proz. war (Kathodenfl. war Natronlauge), konnte die Konz. des $NaNO_2$ auf 9,5% gebracht werden. — Kaliumnitrit entsteht in ungleich kleinerer Stromausbeute (nicht über 60%) als Natriumnitrit. Elektrolyse von ammoniakalischen Barytlsgg. gibt leicht kristallisiertes Baryumnitrit und -nitrat. Vff. kündigen weitere Durcharbeitung dieses Themas an.

Nach Peccini und Brizzi[1] lassen sich Lsgg. von Salzen des 4- und 5-wertigen Vanadiums elektrolytisch zu 2- und 3-wertigen Salzen reduzieren. A. Bültemann (elektrolytische Darstellung 3-wertiger Vanadiumsalze[2]) gibt einfache Methoden zur Darst. der Doppelsalze $V_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 24H_2O$, $V(C_2O_4)_3(NH_4)_3 3H_2O$ und $V(C_2O_4)_3K_3 3H_2O$ mit quantitativer Stromausbeute an. Zur Darst. von VCl_3 und VBr_3 löst man V_2O_5 in HCl und HBr und reduziert es an einer etwa 160 qcm großen zylindrischen Kathode, die ein Diaphragma umgibt, mit 8 Amp. Im Diaphragma befindet sich HCl- resp. HBr-Lsg. Wenn man rührt, erhält man keinen H_2, die Reduktion ist denn also quantitativ.

Schwefelgruppe. — Die in der Literatur verbreiteten, teilweise sich widersprechenden Angaben über die Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat prüfte Alfred Frießner in einer eingehenden Untersuchung.[3] Zunächst ergab sich, daß bei der Elektrolyse einer an reinem, neutralen Natriumsulfit etwa dreifach normalen Lsg. mit der Kathodenstromdichte 20 Amp./qdm und der Anodenstromdichte 8,3 Amp./qdm an der Kathode keine Reduktion stattfindet, und an der Anode sämtlicher Sauerstoff zur Oxydation verbraucht wird; außer der SO_4''-Bildung entsprechend der Formel

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$$

entsteht aber auch Dithionat entsprechend der Formel

1) Z. anorg. Chem. **11**. 106, **19**. 394. 2) Z. Elch. **10**. 141 bis 143.
3) Diss. Dresden 1904; Z. Elch. **10**. 265 bis 289.

$$2 Na_2SO_3 + O + H_2O = Na_2S_2O_6 + 2 NaOH.$$

Das entstehende Alkali und Dithionat wurde nachgewiesen. Das Dithionat selber wird, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nicht reduziert, auch nur sehr wenig oxydiert, nicht mehr als zu 3 % bei den verschiedensten Versuchsbedingungen, bei Ggw. von Sulfit fällt auch dies fort. — Da es sich herausstellte, daß die Dithionatbildung sehr abhängig ist von dem Anodenpotential, wie folgende Tabelle zeigt (*p* ist die unmittelbar nach Stromöffnung beobachtete Polarisation)

Klemmenspannung Anfang	1,370	1,450	1,530	1,600	1,640
„ Ende .	1,425	1,550	1,600	1,650	1,700
p	1,150	1,250	1,300	1,320	1,350
Dithionatausbeute in Proz.	0	18	31	40	44,

und da das Anodenpotential nach Förster und Müller[1] während der Elektrolyse ansteigt, so wurden zunächst Versuche über den Einfluß der Vorpolarisation und der Natur der Elektrode gemacht, und während der Elektrolyse das Anodenpotential gegen eine Normalelektrode gemessen. Folgende Tabelle gibt die Resultate:

Vorbehandlung der Anode	Anfangs- und Endspannung	Anfangs- und Endpotential der Anode	*p*-Wert	Dithionatausbeute
Platiniert und dadurch kathodisch polarisiert	1,440 bis 1,480	— 0,319 bis — 0,533	1,00	0 %
die vorige Anode anodisch polarisiert	1,720 bis 1,910	— 0,721 bis — 0,825	1,37	39 %
die vorige Anode kathodisch polarisiert	1,510 bis 1,620	— 0,411 bis — 0,522	1,05	8,5 %
die vorige Anode anodisch polarisiert und durch Berührung mit Sulfit depolarisiert (3fache Stromdichte)	2,300 bis 2,380	— 0,505 bis — 0,640	1,10	1 %
Glatte ausgeglühte Anode	1,725 bis 1,925	— 0,634 bis — 0,847	1,05	8 %
dieselbe Anode, anodisch polarisiert	2,130 bis 2,280	— 1,000 bis — 1,140	1,10	43 %

Mit zunehmender Sauerstoffbeladung wächst also die Oxydationskraft der Anode; Dithionat tritt erst oberhalb eines gewissen Potentials auf, unterhalb desselben entsteht nur Sulfat. Weil das Anodenpotential an glattem Pt höher ist als an platiniertem, tritt an ersterem

1) Z. Elch. 8. 529; Jahrb. 9. 330; vgl. auch diesen Band S. 405.

stets Dithionat auf; sie scheint sich schneller zu polarisieren. Ist die Lsg. so weit erschöpft, daß O_2 entw. wird, so steigt die Spannung plötzlich sehr stark an, an glattem Pt bis zu 0,7 Volt, an platiniertem bis 0,3 Volt. — Die vorigen Versuche wurden mit 1 Amp./qdm durchgeführt. Mäßige Erhöhung der Stromdichte bis 3 Amp./qdm übt wenig Einfluß, zu starke Erhöhung ergibt O_2-Entw., weil die Lsg. in der Nähe der Elektrode zu schnell erschöpft wird. Temp-erhöhung begünstigt die Dithionatbildung unter Bedingungen, die bei Zimmertemp. sonst nur Sulfat entstehen lassen. An glatter Platinanode kann auch bei Tempp. unter Null noch Dithionat entstehen. Versch. Sulfitkonzz. üben keinen wesentlichen Einfluß auf die Dithionatbildung aus, auch durch Anwesenheit freien Alkalis wird die Ausbeute weder gefördert noch gehindert. — In saurer Lsg., also in Bisulfitlsg, ist die Oxydation ohne Diaphragma nicht durchzuführen, weil kathodisch Thiosulfat entsteht; aber auch mit Diaphragma erhält man kein Dithionat, sondern es entsteht lediglich Sulfat. — Vf. bespricht den Mechanismus der Dithionatbildung. Da Dithionat nur entsteht, wenn keine HSO_3'-Ionen vorhanden sind, so muß die Bildung auf Oxydation von SO_3'' beruhen. Deshalb ist die Gleichung

$$2HSO_3' + 2\oplus = H_2S_2O_6$$

unwahrscheinlich. Weil die Konz. ohne Einfluß ist, ist dasselbe für die Gleichung

$$2NaSO_3' + 2\oplus = Na_2S_2O_6$$

zu schließen, zumal da in den beiden Gleichungen nicht die Beteiligung des O zum Ausdruck kommt, die wegen des Einflusses der Vorpolarisation anzunehmen ist. Um allen Erfahrungen zu genügen, ist die Dithionatbildung am besten folgendermaßen zu formulieren:

$$2SO_3'' + 2OH' + 2H^{\cdot} + 2\oplus = 2S_2O_6'' + 2H_2O;$$

oder zunächst

$$2OH' + 2H^{\cdot} + 2\oplus = O + H_2O + 2H^{\cdot}$$

und hierauf

$$2SO_3'' + O + 2H^{\cdot} = S_2O_6'' + H_2O.$$

In entsprechender Weise ist die Sulfatbildung für neutrale und alkalische Lsg. zu formulieren:

$$SO_3'' + 2\,OH' + 2H^{\cdot} + 2\oplus = SO_4'' + 2H^{\cdot} + H_2O,$$

für saure Lsg.:

$$HSO_3' + 2OH' + 2H^{\cdot} + 2\oplus = HSO_4' + 2H^{\cdot} + H_2O.$$

Mit der Annahme der Oxydation von SO_3'' steht auch, soweit unsere Kenntnisse darüber reichen, die chemische Dithionatbildung in Übereinstimmung. Vf. zeigt, daß die Persulfat- und Perkarbonatbildung

an der Anode von denselben theoretischen Gesichtspunkten behandelt werden kann, wie diejenige des Dithionats.

Eine sehr eingehende Untersuchung veröffentlichte C. J. Thatcher[1] über die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihren Mechanismus. Die Oxydationsstufen des Schwefels sind sehr mannigfaltig, außer H_2S und S gibt es noch 14 Stufen (sauerstoffhaltig). Von den vier Säuren: Thioschwefelsäure, hydroschweflige Säure, schweflige Säure und Schwefelsäure existiert je ein Derivat, welches, wie die Perschwefelsäure aus Schwefelsäure, durch Aneinanderlagerung zweier Anionen enstanden gedacht werden kann:

$$2S_2O_3'' + 2\oplus = S_2O_6;\ 2S_2O_4'' + 2\oplus = S_4O_8'';\ 2SO_3'' + 2\oplus = S_2O_6'';$$
$$2SO_4'' + 2\oplus = S_2O_8''.$$

Vf. hat sich das Studium der Vorgänge bei der Elektrolyse der Thioschwefelsäure (S_2O_3''), dessen nur spärliche Literatur er anführt, als Thema gesetzt. Das Endprodukt der anodischen Oxydation ist Schwefelsäure, doch ist wahrscheinlich, daß Zwischenstufen vorhanden sind, und zwar könnte man als solche die Rk.

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6'' \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

denken, deren Produkt weiter zu Trithionat (S_3O_6'') oxydiert wird. Tetrathionat (S_4O_6'') zerfällt aber freiwillig in S und Trithionat, ist also ein stärkeres Reduktionsmittel als S und ein stärkeres Oxydationsmittel als Trithionat. Darum wird der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_3O_6''$ eine niedrigere EMK nötig haben, als der Vorgang $S_4O_6'' \rightarrow S_3O_6''$, und der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ die niedrigste. Es ist nun die Frage, in welcher Weise S_4O_6'' gebildet wird, ob durch den direkten Vorgang (1), oder durch intermediäre O_2-Bildung und Oxydation durch diesen nach den Gleichungen

$$O'' + 2\oplus = {}^1/_2 O_2;\ 2S_2O_3'' + {}^1/_2 O_2 = S_4O_6'' + O'' \quad . \ (2)$$

Stellt sich das Gleichgewicht momentan her, so ist eine Entscheidung über den Mechanismus nicht zu treffen, z. B. nicht zwischen den Rkk.

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} \text{ resp. } 2Fe^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 O_2 \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + O''.$$

Kann man jedoch durch einen Kunstgriff die Oxydation durch O_2 verhindern, z. B. indem man das Pt, welches sie katalytisch beschleunigt, durch Zusätze vergiftet, so kann man daraus Schlüsse auf den Mechanismus ziehen.

Vf. benutzte ein H-Rohr, dessen Verbindungsstück so eingerichtet war, daß man nach Belieben die Anoden- oder Kathodenfl. ablassen konnte. Anode war ein Pt-Blech, das rotiert werden konnte.

---

1) Z. physik. Chem. 47. 641 bis 720.

In demselben Schenkel des H-Rohres befand sich eine Hilfselektrode aus Pt zur Messung des Potentials der Lsg., sowie eine Abführung zur Normalelektrode. Kathode im anderen Schenkel war Cu in $CuNO_3$. Bei glatten Pt-Anoden stieg das Potential bei 0,0004 Amp./qcm in wenigen Minuten von —1,1 auf —1,6 Volt und blieb dort konst., mit 0,0002 Amp./qcm stieg es schnell auf —1,2, dann langsam bis —1,3, dann wieder schnell auf —1,6 und blieb darauf konst. Bei Wiederholung des Versuches stieg das Potential auf —1,2, blieb dort sehr lange konst., wobei S abgeschieden wurde und $H^{\cdot}$-Ionen entstanden, um schließlich nach Auflsg. des S auf über 2 Volt zu steigen. Die Menge des S_4O_6'' war am größten, die des SO_4'' am kleinsten, wenn die Lsg. nahezu neutral blieb und wenig S ausfiel, und dann ist auch das Potential konst. zwischen —1,1 und —1,2 Volt (überall Kalomelelektrode = — 0,56). Dies alles zeigt, daß die Oxydation von $S_2O_3'' \rightarrow SO_4''$ mindestens durch zwei Stufen geht, von denen die erste, wahrscheinlich S_4O_6''-Bildung, durch niedere Oxydationsspannung und Stromdichte begünstigt wird. An platinierter Anode beginnt die Oxydation schon bei —0,75 Volt (0,0003 Amp./qcm), das Potential stieg dann langsam auf —1,1 Volt, blieb dort lange konst. und stieg weiter auf —2 Volt. Die Lsg. wurde sehr bald sauer und S schied sich ab. Die Analyse ergab nur sehr wenig SO_4'', meist Tetrathionation (S_4O_6''), Ausbeute meist über 95 Proz. Die Ausbeute ist aber abhängig von dem Anfangspotential der Elektrode. Benutzt man eine solche, die in Luft gestanden hat, und deren Potential zu Anfang etwa —0,7 Volt ist, so bekommt man erhebliche Mengen von $H^{\cdot}$ und SO_4''; läßt man sie aber vorher lange in Thiosulfatlsg. stehen, so daß sie die dem Oxydationspotential derselben entsprechende Sauerstoffbeladung annimmt (Potential —0,54 bis —0,64 je nach Konz.), so bekommt man fast quantitativ Tetrathiosulfat (vorher kathodisch polarisierte Elektroden nehmen in der Lsg. das gewünschte Potential sehr schnell an). Die Temp. hat wenig Einfluß. Solange nur Tetrathionation entsteht, entsteht keine Säure, Bildung von $H^{\cdot}$ ist stets mit Bildung von SO_4'' verbunden. Ist $H^{\cdot}$ entstanden, so bildet dieses HSO_3' nach der Formel

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S.$$

Weil das Oxydationspotential $SO_3'' \rightarrow SO_4''$ demjenigen des Vorgangs $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ sehr nahe liegt, muß die Lsg. neutral oder alkalisch gehalten werden, um S_4O_6'' zu erhalten. Zusatz von NaOH erniedrigte aber unerwarteterweise das Potential der Natriumthiosulfatlsg. beträchtlich, bei Erhöhung der OH'-Konz. um $^1/_{1000}$ n. um 0,01 bis 0,02 Volt, bei größerem Zusatz bis zu 0,2 Volt. Elektrolysiert

man solche Lsg., so steigt das Anodenpotential sofort sehr hoch, und es entsteht fast nur SO_4'', und zwar infolge der Hydrolyse des Natriumtetrathionats (s. w. u.). Zusatz von $CaCO_3$ verhindert das Sauerwerden und ermöglicht 90 Proz. Ausbeute an S_4O_6''. Neutralität ist also für den Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ erste Bedingung. Auch Zusatz von KJ macht das Potential niedrig und konst., und verzögert die Bildung von SO_4''. Wahrscheinlich wirkt es nach den Gleichungen

$$2J' + 2\oplus = J_2;\ 2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J'.$$

Kupfer als Zusatz begünstigt die Säurebildung und wirkt deshalb schädlich auf die S_4O_6''-Ausbeute. — Eine weitere Oxydation des Tetrathionats in saurer Lsg. mit Pt-Elektroden gelingt nicht, sondern es entsteht O_2; an der Kathode, auch durch H_2 ohne Anwesenheit von Pt, wird es leicht zu Thiosulfat reduziert.

Daß Tetrathionat in alkalischer Lsg. nicht entsteht, ist darauf zurückzuführen, daß es im Gegensatz zu Natriumthiosulfat, welches nur in saurer Lsg. unbeständig ist, sich in alkalischer Lsg. hydrolytisch spaltet, wobei Thiosulfat und Trithionat entstehen (wahrscheinlich ist Tetrathionsäure ein Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure). Wahrscheinlich wird das so entstandene Trithionat elektrisch zu SO_4'' oxydiert, wodurch die Bildung des letzteren in alkalischen Lsgg. (auch schwachen) von Tetrathionat erklärt wäre.

Vf. beweist, daß die Pt-Anode mit O_2 beladen ist. Elektrolysiert man eine neutrale Natriumthiosulfatlsg., so wird die Lsg., der etwas Methylorange zugefügt ist, bei etwa —0,90 Volt schwachrot. Unterbricht man den Strom, und läßt stehen, so wird sie wieder farblos. Dasselbe geschieht, wenn man die Anode durch mit Luft beladenes Pt ersetzt, nicht durch mit H_2 beladenes Pt. Die Erklärung ist, daß das O_2 der Elektrode unter gleichzeitiger Oxydation der Thioschwefelsäure zu OH'-Ion reduziert wird. Mit dieser Neutralisation gleichzeitig sinkt das Potential des Pt gegen die Lsg. gemäß der Nernstschen Formel. Einleiten von O_2 im Beisein von platiniertem Pt hat denselben Effekt. Taucht man eine Elektrode, die man im Verdacht hat, durch einen Elektrodenvorgang, z. B. bei dem Vorgang $S_2O_8'' \rightarrow SO_4''$, mit O_2 überladen zu sein, in weinsaure $Na_2S_2O_3$-Lsg. und wird letztere neutral, so kann dies als Beweis der O_2-Beladung dienen. Das Potential der Anode ist aber abhängig von der O_2-Beladung der Elektrode, und solange jenes bei der Elektrolyse konst. bleibt, muß auch diese konst. bleiben. Der O_2 wird aber in der Elektrode fortwährend erneuert, also muß er auch fortwährend während des Vorganges $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ verbraucht werden,

und zwar durch Reduktion zu OH'; weil nur Tetrathionat gebildet wird, muß O_2 in Gegw. von Pt-Mohr mit Thiosulfat Tetrathionat bilden. Es ist also Grund zu der Annahme der Rk.

$$2S_2O_3'' + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2OH$$

vorhanden, und diese Rk. muß an platinierten Elektroden mit gleichem O_2-Druck schneller sein, worauf auch die Potentiale bei der Elektrolyse hinweisen. Der Umstand, daß Rühren die Spannung in Gemischen von S_2O_3'' und S_4O_6'' erhöht, bestärkt noch die Anschauung, daß der anodische Vorgang eine Sauerstoffentladung und folgende Oxydation des S_2O_3'' durch diesen O_2 unter dem katalysierenden Einfluß des Pt ist. Ist das richtig, so muß Zusatz einer Substanz, die die katalysierende Kraft des Pt vergiftet, von Einfluß auf das Potential sein; Zusatz einiger Tropfen KCN erniedrigte das Potential einer Pt-Elektrode, die während des Rührens ein Potential von —0,64 gegen eine S_2O_3''-S_4O_6''-Mischung hatte, momentan auf —0,51 Volt. Um eine eventuelle Wirkung der aus der Hydrolyse des KCN entstehenden OH'-Ionen auszuschalten, vergiftete Vf. mit $Hg(CN)_2$. Die Wirkung desselben auf das Potential ist zwar vorübergehend, aber unverkennbar, ebenso wie die Tatsache, daß die chemische Oxydation des S_2O_3'' durch O_2 in Ggw. von Pt-Mohr durch das $Hg(CN)_2$ gehindert wird. Zusatz von $Hg(CN)_2$ bei der Elektrolyse von S_2O_3''-Lsgg. bewirkte denn auch, daß das Potential der Elektrode nicht konst. blieb, sondern stieg, da der durch den Strom herangeführte O_2 nicht mehr durch die Lsg. verbraucht wurde.

Die Folgerung, daß das S_4O_6'' durch Rk. des elektrolytisch abgeschiedenen O_2 mit dem S_2O_3'' entsteht (eine Rk., die durch platiniertes Pt katalytisch beschleunigt wird), und nicht etwa durch Aneinanderlagerung eines entladenen S_2O_3 mit einem S_2O_3''-Ion ($S_2O_3 + S_2O_3'' = S_4O_6''$), bestätigt Vf. nach einer neuen, von Luther angegebenen Methode mit Hilfe der sog. Schichtelektrode. Fig. 74 zeigt dieselbe. Ein dünnes, platiniertes, 0,4 cm breites und 3 cm langes Pt-Blech *A* liegt auf einem Glaskolben (Fig. 74a). Von seinem unteren Ende führt ein Pt-Draht in den Glaskolben hinein (eingeschmolzen), von seinem oberen Ende ein Pt-Draht nach oben, wo er durch ein Gummiband festgehalten wird. Um Kolben und Blech wird Pergamentpapier gewickelt, je nach Bedürfnis in mehreren Lagen, und durch zwei Glasstäbe *C*, die durch Gummibänder aneinandergehalten werden, zusammengehalten, wie Fig. 74b zeigt. Gummibänder, Ränder des Pergamentpapiers und die freiliegenden Pt-Drähte werden mit Paraffin bedeckt, so daß nur die Diffusion durch das Papier hindurch den Stromdurchgang vermittelt. Durch

den Strom wird das entladene Ion verbraucht und bald stellt sich ein stationärer Zustand zwischen Diffusion und Entladung ein, so daß nur so viel Ionen entladen werden, wie durch die Diffusion hinzugeführt werden. Erhöht man die Elektrolysierspannung allmählich, so wächst bei kleinen Spannungen die Stromstärke verzögert bis zu einem Maximum, bei dem weitere Spannungserhöhung keine Stromerhöhung mehr hervorrufen kann. Die Stromspannungskurve ist also dieselbe, wie bei einem Reststrom, und als solcher kann der durch die Diffusion aufrecht erhaltene Strom auch angesehen werden. Die Größe dieses konst., von der Spannung unabhängigen Stromes, i_{lim}, muß sich nun ändern, wenn die den Stromeintritt in die Elektrode ermöglichenden Ionen in ihrer Diffusion gestört oder begünstigt werden. Vf. fand, daß i_{lim} bei gleicher Spannung gemessen, proportional der S_2O_3''-Konz. ist, daß Zusatz von NaOH zu der S_2O_3''-Lsg. i_{lim} vergrößert, daß KJ keinen Einfluß hat, daß aber $Hg(CN)_2$ den Wert von i_{lim} merklich verringert. Die Erschöpfung des Ions, durch die der als i_{lim} bezeichnete Kurventeil verursacht ist, ist abhängig von der S_2O_3''- und OH'-Konz. $Hg(CN)_2$ macht, daß bei gleicher Stromstärke die Spannung höher ist. Aus den Versuchen geht, wie Vf. näher erläutert, hervor, daß jedenfalls der Elektrodenvorgang nicht in der Entladung und Aneinanderlagerung zweier S_2O_3-Ionen besteht. Die Schichtendicke hat nämlich keinen Einfluß auf i_{lim}, was der Fall sein müßte, wenn die Diffusion des S_2O_3'' nach innen die Bedingung für den Strom wäre. Andererseits muß aber SO_3'' und OH' an dem Vorgang beteiligt sein, denn die Konz. beider ist von Einfluß. Die Versuche können nur so erklärt werden, daß die Rk. ist:

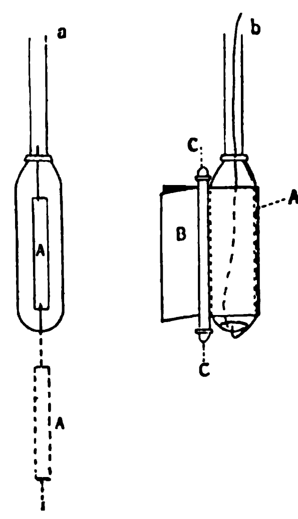


Fig. 74a. Fig. 74b.

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2 O_2 = S_4O_6'' + O''$$

und daß das entstehende O''-Ion immer wieder entladen wird.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch Potentialmessungen in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen. Das Potential von platinierten Pt-Elektroden wurde in Mischungen von $^1/_{20}$ n. Thiosulfat und $^1/_{20}$ n. Tetrathionat, die im Verhältnis 90:10, 50:50 und 10:90 gemischt waren, gegen die Kalomelelektrode gemessen. Die Potentialwerte waren —0,601, —0,628 und —0,652 und die daraus mittels der Petersschen

Formel berechneten Konstt. —0,6294, —0,6280 und —0,6240, wobei die Diss. unberücksichtigt ist. Nach kathodischer Polarisierung kehren die Elektroden schnell auf die obigen Werte zurück. Sobald die Lsg. gerührt wird, steigen die Spannungen, was beweist, daß der maßgebende Vorgang eine Diffusion ist. Eine Erschöpfung von Thiosulfat- oder Tetrathionationen ist nicht anzunehmen, denn der notwendig langsame Elektrodenvorgang kann bei ihrer großen Konz. sie nicht erschöpfen. Daß sich das neue Potential langsam einstellt, beweist, daß die Spannung nicht das Resultat eines direkten Ladungsaustausches sein kann, wohl aber werden die Erscheinungen erklärlich, wenn der Vorgang Diffusion von O_2 ist. Zusatz von $Hg(CN)_2$ verursacht plötzliches Fallen des Potentials (um 10 bis 15 Millivolt), aber der alte Wert erscheint sehr schnell wieder, wird dann aber nicht beibehalten, sondern die Spannung sinkt allmählich wieder auf einen neuen konst. Wert (hierfür fehlt die Erklärung). Bei weiteren Giftzusätzen kommt dieselbe Erscheinung immer wieder, und die Elektrode wird gleichzeitig viel stärker polarisierbar. Blanke Pt-Elektroden zeigen keine Regelmäßigkeiten. Läßt man das Verhältnis von S_2O_3'' und S_4O_6'' konst., ändert aber die Gesamtkonz., so erhält man andere Spannungen. Mit Verschiedenheit der Diss. lassen sich diese Änderungen nicht erklären, aber in konzentrierteren Lsgg. wird die OH'-Konz. größer, was auf das Potential der mit O_2 geladenen Elektrode erniedrigend wirkt. Bei genügendem Giftzusatz, der die Gschw. sämtlicher O_2 verbrauchender Rkk. auf fast Null bringt, wird die Spannung unabhängig von der Thiosulfat- und Tetrathionatkonz.; sie wird gleich derjenigen in reinen Thiosulfatlsgg. Ähnlich, wie $Hg(CN)_2$, wirkt Brucinhydrochlorid. — Aus allem folgt, daß der Vorgang ausschließlich in einer indirekten und katalytisch beschleunigten Oxydation mit Hilfe von O_2 besteht.

Das Patent von A. R. Frank zur Darst. fester unterschwefligsaurer Salze[1] und dasjenige der Elberfelder Farbwerke über die Reduktion von Indigo dadurch, daß Hydrosulfit durch Reduktion von Bisulfit gewonnen, und zur Bildung von Indigweiß gebraucht wird[2], veranlaßten K. Elbs und K. Becker zu Versuchen zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer Salze.[3] Als Anodenfl. diente Soda- und Glaubersalzlsg., als Kathodenfl. eine frische Natriumbisulfitlsg. mit Pt-Drahtnetz (Stromstärke 2,5 Amp./qdm). Im Anfang bildet sich mit guter Ausbeute $Na_2S_2O_3$, oft über 90 %

1) D. R.-Pat. Nr. 125207 (1901).

2) D. R.-Pat. Nr. 139567 (1902).

3) Z. Elch. **10**. 361 bis 364.

Stromausbeute, bald aber überwiegt die Zerstörung des Natriumhydrosulfites. Schon nach 1 Amp.-Std. ließ sich Natriumthiosulfat nachweisen, entstanden nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2H = H_2O + Na_2S_2O_3.$$

Verminderung der Stromstärke hat zuerst keinen Einfluß, die Verschlechterung der Ausbeute mit der Zeit tritt dann aber schneller ein. Übrigens entsteht auch $Na_2S_2O_3$ durch direkte Reduktion des Sulfits, so daß folgende beiden Rkk. an der Kathode stattfinden können:

$$2NaHSO_3 + 2H = Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$
$$2NaHSO_3 + 4H = Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

H_2S entsteht nie. Festes Salz wurde nicht erhalten, so daß die rein chem. Reduktion vorzuziehen ist. Festes unterschwefligsaures Mg entsteht nach der von Frank vorgeschlagenen Methode nicht. Es scheidet sich vielmehr reines, neutrales Magnesiumsulfit ab, so daß das Verfahren Pat. Nr. 125207 unbrauchbar ist. Verd. Lsgg. von Natriumhydrosulfit lassen sich durch elektrolytische Reduktion saurer schwefligsaurer Salze mit vorzüglicher Ausbente gewinnen; wenn diese Lsgg. von geringem Gehalte sofort zu Reduktionswirkungen verwendet werden, also beispielsweise nur als Überträger der kathodischen Reduktionswirkung dienen, so kann die elch. Erzeugung von Hydrosulfiten vorteilhaft sein. Dieser Fall liegt vor bei dem D. R.-Pat. Nr. 139567 (1902) der Elberfelder Farbenfabriken.

Gegen diese Kritik seines Patentes wendet sich A. R. Frank in einer Notiz über die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen Säure durch Elektrolyse.[1] Elbs und Becker haben die Darst. des Calciumsalzes aus $CaH_2S_2O_6$ wegen der geringen Lsl. des letzteren für höchst unvorteilhaft erklärt; Vf. erinnert daran, daß die Lsl-zahl von Elbs und Becker, 9,3 g, unrichtig ist, da in der Technik Laugen mit 30 bis 90 g Calciumbisulfit häufig Verwendung fänden. Vf. benutzt eine Tonzelle mit Sulfitlauge und Pt-Drahtnetz als Kathodenraum, Glaskasten mit NaCl-, NaOH- oder H_2SO_4-Lsg. als Anodenraum. Sowohl aus konz. wie aus verd. Natriumbisulfatlsgg. bildet sich mit guter Ausbeute $Na_2S_2O_4$, und die Ausbeute bleibt gut, wenn man mit neutralen oder sehr schwach sauren Lsgg. arbeitet. Dadurch wird die Bildung von freier hydroschwefliger Säure vermieden, die nach Vf. Ansicht die Zerstörung des gebildeten $Na_2S_2O_4$ hauptsächlich veranlaßt, während die Stromarbeit ihm weniger schadet. Durch allmähliche Erhöhung der

1) Z. Elch. **10**. 450 bis 452.

Stromstärke kann man die Stromausbeuten ebenfalls wieder heben. Vf. erhielt Lsgg. mit 30 bis 40 g $Na_2S_2O_4$ im Liter, die sich mehrere Stunden lang hielten. Bei der Elektrolyse schwachsaurer oder neutraler Calciumbisulfitlaugen mit 40 bis 60 g SO_2 in Form von $CaH_2S_2O_6$ im Liter erhält man mit 60 bis 70 % Stromausbeute eine Umwandlung des Bisulfits bis 30 bis 40 % zu festem, in feinen Kristallen ausfallendem Calciumhydrosulfit, welches 90 bis 95 % CaS_2O_4 enthält. Das Salz hält sich ziemlich lange, enthielt, an der Luft stehend, nach drei Tagen noch 46 % CaS_2O_4. Vf. beschreibt die Eigenschaften dieses Salzes.

Wie Anwesenheit von Cl′ und F′ die Bildung von Perjodat aus Jodat begünstigt (S. 480), so begünstigt sie auch, wie Erich

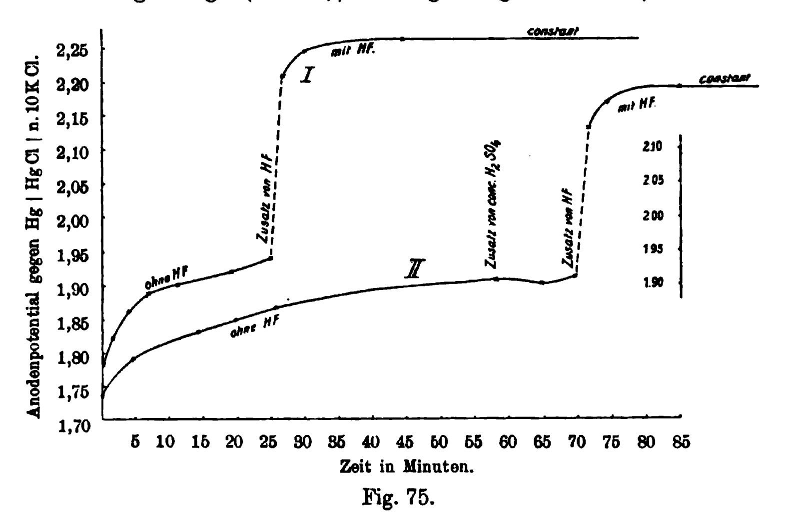


Fig. 75.

Müller in einer Veröffentlichung Über eine neue Methode zur Darstellung von Persulfaten berichtet[1], die Oxydation von SO_4'' zu S_2O_8''. Bei der Elektrolyse von K_2SO_4 erhält man schon nach kurzer Zeit Absch. der weißen Kristalle von $K_2S_2O_8$. Wenn man das HF nicht gleich zusetzt, sondern erst, nachdem die Elektrolyse begonnen hat, so bleibt die Wirkung aus. Auf der Anode bildet sich dann eine feste Salzkruste, die die günstige Wirkung des HF stört. Die Ursache der HF-Wirkung liegt in einem erheblichen Anstieg des Anodenpotentials durch Zufügung der F′-Ionen. Fig. 75 ist mit einer Anodenstromdichte von 0,005 Amp./qcm aufgenommen. Elektrolyt war $KHSO_4$. Man sieht, daß durch den Zusatz von HF (5 ccm 40proz. HF) das Potential sehr steigt. Auch bei der Elek-

1) Z. Elch. **10**. 776 bis 781.

trolyse von H_2SO_4 bildet sich $H_2S_2O_8$ nach dem Zusatz. Skirrow[1] hat diese Wirkung des HF nicht konstatieren können. Er glaubt, daß die Rk. nach der Formel

$$2\,HSO_4' + 2\oplus = H_2S_2O_8$$

vor sich geht. Da aber auch die Persulfatbildung durch HF beschleunigt wird, so muß man annehmen, daß F'-Zusatz auch Rkk., die keine eigentlichen Oxydationsrkk. sind, begünstigen kann, oder daß die Persulfatbildung eine Oxydation durch primär entladenen O ist, nach der Formel

$$2\,SO_4'' + {}^1/_2\,O = S_2O_8'' + O'',$$

ähnlich, wie Tatcher[2] fand, daß die Tetrathionatbildung nach der Formel

$$2\,S_2O_3'' + {}^1/_2\,O = S_4O_6'' + O''$$

verläuft. Eine Deutung der HF-Wirkung ist zurzeit nicht zu geben.

Die elektrolytische Bildung von selensauren Alkalien studierte Erich Müller.[3] Elektrolysiert man bei Zimmertemp. eine Lsg. von selenigsaurem Na mit glatter Pt-Blechanode, der zwei Pt-Drahtkathoden gegenüberstehen, so wandelt sich das Salz quantitativ in selensaures Na um, das leicht rein gewonnen werden kann. In der ersten Zeit der Elektrolyse findet an der Kathode schwache Selenabsch. statt, die aber bald aufhört, vielleicht weil der Se-Überzug die Fl. in ähnlicher Weise vor der Reduktion schützt, wie es das Chromat tut.[4] Setzt man Chromat hinzu, so findet auch zu Anfang keine Reduktion statt. Der Se-Überzug ist rot. Tellursäure und tellurige Säure werden auch bei Chromatzusatz zu Te reduziert. Der Unterschied besteht vielleicht darin, daß Te-Ionen in genügender Menge vorhanden sind, um direkt entladen zu werden, wovor sie das aus dem Chrom entstandene hypothetische Diaphragma nicht schützt, während die Ionen SeO_3'' und SeO_4'' durch Diffusion zur Kathode gelangen müssen, woran sie durch das Diaphragma verhindert werden. Anscheinend läßt sich auf diesem versch. Verhalten eine Trennungsmethode der beiden Elemente aufbauen.

A. Gutbier und F. Resenscheck[5] untersuchten das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse. Eine Lsg. von reiner Tellursäure in Wasser leitet sehr schlecht, auch Zusatz von

1) Z. anorg. Chem. **33**. 25.
2) Z. physik. Chem. **47**. 641; Jahrb. dieser Band S. 455.
3) Ber. **36**. 4262 bis 4266.
4) Vgl. Müller, Jahrb. **5**. 469; **7**. 398; **8**. 51 u. 230.
5) Z. anorg. Chem. **40**. 266 bis 267.

etwas NH_3 gab keine Te-Absch. Zusatz von KCN bewirkte, daß die Lsg. bei 0,5 Amp. braunviolett wurde und sich ein Hydrosol des Te bildete; schließlich begann Absch. des Te als Flocken so lange, bis die Lsg. wieder wasserklar war. Zusatz von $(NH_4)_2(CO_2)_2$ bewirkt ebenfalls Reduktion, und zwar wird die Fl. durch die Elektrolyse stahlblau, woraus sich schließlich das Te als Flocken abscheidet. Vff. beschreiben die Eigenschaften der braunvioletten kolloidalen Te-Lsg.

E. Schaefer[1] gibt in einer Veröffentlichung Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen eine sehr eingehende Zusammenstellung der Arbeiten über Wolframbronzen und beschreibt dann eine Reihe von Versuchen zur Darst. von versch. Wolframverbb. Am Schluß wird das Verhalten von Alkaliwolframat bei der Elektrolyse besprochen. Das normale Na_2WO_4 spaltet sich in Na_2 und WO_4. Natrium bildet wie gewöhnlich Natronlauge, WO_4 zersetzt sich in WO_3 und O_2. Ist kein Diaphragma vorhanden, so vereinigt sich $2NaOH$ und WO_3 sofort wieder zu Na_2WO_4, so daß der Effekt nur eine Wasserzers. ist. Ist jedoch ein Diaphragma vorhanden, so reagiert die Wolframsäure mit dem überschüssigen Wolframat. Es bildet sich Para- und dann Metawolframat. Schließlich wird Wolframsäurehydrat ausgeschieden. Die Gleichung der Umwandlung ist

$$7WO_3 + 5Na_2WO_4 = \underset{\text{(Parawolframat)}}{5Na_2O \cdot 12WO_3}$$

$$8WO_3 + 5Na_2O \cdot 12WO_3 = \underset{\text{(Metawolframat).}}{5Na_2W_4O_{13}}$$

Vf. hat versucht, die Ausbeute an Metawolframat zu bestimmen, doch ist sie sehr klein und hängt von Zufälligkeiten ab. Ferner werden einige einzelne Beobachtungen über die Elektrolyse mitgeteilt. Kaliumwolframat verhält sich ganz analog, Ammoniumwolframat ist in festem Zustande nicht bekannt. Löst man WO_3 in NH_3 und elektrolysiert, so bekommt man sehr schnell große Mengen von Parawolframat. Die Lsg. wird nämlich warm: NH_3 verdampft, und das zurückbleibende WO_3 vereinigt sich mit dem Wolframat zu Parawolframat. Die Darst. von Ammonium-Metawolframat gelang nicht. Im übrigen erhält man das Parawolframat auch bei der Elektrolyse unter Eiskühlung.

Eisengruppe. — Eduard Jordis und Hubert Vierling[2] (Über Oxydation von Ferrosalzlösungen) machen auf eine Dissertation von Vierling aufmerksam, in der Messungen der

1) Z. anorg. Chem. 38. 142 bis 183. 2) Z. Elch. 10. 679 bis 682.

Leitf. und der Elektrodenpotentiale bei stufenweise gesteigerter Spannung in $FeSO_4$ und seinen Doppelsalzen mit NH_4-, Mg-, Al- und Al-Mg-Sulfat ausgeführt sind. Je nach der Darst. hat das Salz versch. Leitf., eine besonders kleine z. B., wenn es mit Alkohol ausgefällt ist. Vff. beschreiben chem. Oxydationsversuche mit oder ohne Pt bei 20 und 80°; die resultierenden Stoffe weisen Verschiedenheiten je nach den Bedingungen auf. Wegen der Potentialmessungen verweisen Vff. auf die Dissertation Vierlings, die uns nicht zur Verfügung steht.

A. Brochet und J. Petit betrachten den Einfluß der Natur der Anode auf die elektrolytische Oxydation von Kaliumferrocyanid.[1] Bringt man in die Anodenseite einer Elektrolysierzelle mit Diaphragma Ferrocyanid, so wird dasselbe zu Ferricyanid oxydiert. Unter Umständen findet aber auch eine Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure unter O_2-Entw. statt. Die Gleichungen lauten:

$$2[Fe(CN)_6]'''' + 6Fe(CN)_6K_4 = 8Fe(CN)_6K_3 \quad (1)$$

$$[Fe(CN)_6]'''' + 2H_2O = Fe(CN)_6H_4 + O_2 \quad (2)$$

Die zweite Rk. wird um so erheblicher, je mehr die Fl. an Ferrocyanid verarmt. Außerdem kann aber noch Ferricyanwasserstoffsäure entstehen. Die Versuche der Vff. geschahen in einer Ni-Schale als Kathode, die von außen gekühlt war. In der Tonzelle befand sich eine rotierende Anode von 100 qcm Oberfläche. Die Stromstärke war 5 Amp. Folgende Tabelle zeigt, daß die Ausbeute an den versch., unangreifbaren Elektroden sehr versch. sein kann.

Anodensubstanz	Dauer des Versuches	Ausbeute	Spannung am Schluß
Poliertes Platin	30 Min.	74,9 %	4,9
„ „	60 „	63,7 „	4,9
Platiniertes Platin	60 „	45,4 „	5,0
Graphit von Acheson	60 „	33,2 „	5,0
Elektrographit der Société „le Carbone“	60 „	27,5 „	5,3
Gewöhnliche Elektrode	60 „	6,9 „	5,4

Bei den schwer angreifbaren Metallen Fe, Co und Ni ist die Ausbeute ziemlich gut, 40 bis 50 %. Bei den ebenfalls schwer angreifbaren Elektroden Pb und Sn ist sie schlecht, unter 10 %. Bei dem angreifbaren Cu ist sie 75 %, bei Zn 27 %, bei Cd und Hg geht kein Strom hindurch, weil sich die Elektrode mit einem unlsl. Salz

1) C. r. 139. 855 bis 857.

bedeckte. Mg, Al und Ag werden aufgelöst unter Bildung des betreffenden Salzes.

In einer anderen Veröffentlichung behandeln Brochet und Petit dasselbe Thema.[1] Zuzufügen ist, daß die in der Literatur verbreitete Annahme, Fe löse sich in KCN, nach den Versuchen der Vff. falsch ist. Ebenso die Angabe von Kolbe, daß HCN anodisch in Cyanat umgewandelt wird, ist unrichtig, auch wenig wahrscheinlich, weil letzteres in Wasser unbeständig ist. Vff. konstatieren, daß auch, wenn das Fe als Anode in KCN-Lsg. benutzt wird, der Angriff fast unmerkbar ist.

H. von Hayek[2] beabsichtigt mit einer Arbeit Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide die Vorgänge bei der elektrolytischen Umwandlung einiger Doppelsalze zu erforschen. Die theoretischen Betrachtungen, die Vf. im Verlaufe seiner Arbeit anstellt, werden von dem Ref. nicht geteilt; wir begnügen uns damit, die wichtigsten Resultate herauszugreifen. Die Reduktion des Ferricyankali zu Ferrocyankali ist leicht mit 100% Stromausbeute durchzuführen, auf die die Konz. innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluß ausübt. Die Konz-grenze, bis zu der die Ferriionen reduziert werden dürfen, ohne die Ausbeute zu gefährden, steigt mit wachsender ursprünglicher Konz. (selbstverständlich wegen der Gleichgewichtsgleichung zwischen Ferri und Ferro). Wird eine bestimmte Stromdichte bei konst. Konz. überschritten, so treten, wie ja bekanntlich bei allen elektrolytischen Vorgängen, sekundäre Prozesse auf. Den Anodenvorgang denkt sich Vf. so, daß die auf 4 F entladenen FeC_6N_6-Ionen mit drei Ferrocyankaliummolekülen zusammentreten und auf diese Weise Ferricyankalium bilden. — Die Elektrolyse des K_3MnCy_6 ergibt als Endprodukt Manganoxydulhydrat; Vf. beschreibt, wie er sich den Vorgang denkt. Das Molekül K_2NiCy_4 gibt an der Kathode eine intensiv rote Fl.; der darin enthaltene Körper ist nicht zu isolieren und oxydiert sich sehr schnell von selber wieder in das ursprüngliche Salz zurück. Das Endprodukt der Elektrolyse von K_3CoCy_6 ist CoO_3. Während bei den vorherigen beiden Salzen das CN im Sinne der Gleichungen

$$2CN + 3H_2O + O = 2NH_3 + 2CO_2$$

oder

$$2CN + 4H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H \cdot COOH$$

zerlegt wird, sind die Oxydationserscheinungen bei der Elektrolyse des K_3CoCy_6 so kräftig, daß an der Anode eine Bildung von Stick-

1) Bull. soc. chim. (3) **31**. 742 bis 744.

2) Z. anorg. Chem. **39**. 240 bis 256.

oxyden und Ozon erfolgt. Die Reduktionserscheinungen an der Kathode werden teilweise durch die hohe Oxydationsfähigkeit des K_4CoCy_6 aufgehoben, dieses geht nämlich durch freiwillige Abspaltung von K wieder in K_3CoCy_6 über:

$$2K_4CoCy_6 + 2H_2O = 2K_3CoCy_6 + 2KOH + H_2.$$

Was die theoretischen Erörterungen des Vf. anbelangt, so sei folgendes erwähnt: Vf. glaubt, daß, während n Anionen vom Kathodenraum in den Anodenraum wandern, $3 \times n$ Äquivalente $Fe(CN)_6$ zur Bildung von $K_3Fe(CN)_6$ verbraucht werden, er bedenkt aber nicht, daß erstens auf die Wanderung der Ionen die Überführungszahl von Einfluß ist, und daß zweitens der Vorgang an den Elektroden mit dem Ionentransport gar nichts zu tun hat, denn es können ganz andere Ionen den Strom transportieren, als die sind, die entladen werden. Da er mit stark alkalischen Lsgg. arbeitete, so wurde bei seinen Versuchen der Stromtransport hauptsächlich durch das Alkali besorgt. Ferner findet Vf., daß das Eintreten der O_2-Entw. und demgemäß Rückbildung des Ferrisalzes ganz unabhängig sei von der Menge des vorhandenen Ferrisalzes. Das ist zweifellos unrichtig. Einige weitere bestreitbare Auffassungen des Vf. lassen wir unerwähnt.

Halogengruppe. — Ein Vortrag von S. S. Sadtler über Bildung von Hypochlorit[1] bringt gegenüber unseren Kenntnissen über dieses Thema nichts Neues. Zufügung von Alkali, auch in kleinen Mengen, erniedrigt die Hypochloritbildung erheblich. Hohe Stromdichte erhöht sie, ebenfalls wachsende Konz. der Ausgangslsg. an NaCl, dies aber nur bis zu einer bestimmten Konz., höhere Konzz. erniedrigen die Ausbeute. PbO_2 ist als Anode am vorteilhaftesten, dann kommt Pt und Fe, am schlechtesten bewährt sich Ni.

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chlorsäure und Chloraten mit Kupferanoden erklärt A. Brochet[2] dadurch, daß zunächst durch die anodische Arbeit Kupfer vorwiegend als Cuprosalz in Lsg. geht, und dieses dann weiter der elektrolytischen oder der Oxydation durch das Chlorat unterliegt. Da an der Kathode die Absch. zweiwertig ist, so sollte das Verhältnis zwischen gelöstem und abgeschiedenem Cu = 2 sein, ist es aber nicht, weil neben der Cuprobildung eine je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger erhebliche zweiwertige Auflsg. stattfinden kann. Bei Überschuß von Chlorat ist das Cuprosalz in saurer Lsg. nicht beständig

1) Phil. Sect. of Amer. Elch. Soc.; Elch. Ind. 2. 96.
2) C. r. 138. 200 bis 203; Chem. N. 89. 269, 279 bis 282, 293.

und wird weiter oxydiert; in alkalischer Lsg. entsteht dabei leicht das Doppelsalz $Cu(ClO_3)_2 3Cu(OH)_2$. Die Auffassung wird durch das chem. Verhalten von Cu gegen Chlorsäure gestützt. Diese beiden reagieren nach der Gleichung:

$$2ClO_3H + 6Cu \rightleftarrows CuCl_2 + 5CuO + H_2O;$$

da aber das Oxyd von der $HClO_3$ leicht gelöst wird, lautet für die chlorsäurereichere Lsg. die Gleichung:

$$12ClO_3H + 6Cu \rightleftarrows 5Cu(ClO_3)_2 + CuCl_2 + 6H_2O.$$

Das Verhältnis zwischen dem Gewicht aufgelösten Kupfers zu demjenigen des aus dem Chloratzustande in den Chloridzustand übergehenden Chlors ist entsprechend obiger Formel 5,36. Die Rk. ist bei hoher Temp. sehr lebhaft, und dabei entstehen auch Chlordämpfe. Infolgedessen ist, wenn $HClO_3$ mit einer Cu-Anode bei hoher Temp. (60 bis 80°) elektrolysiert wird, der Angriff ein sehr lebhafter. Aber hierbei wird kein Gas entw. und das Verhältnis des aufgelösten Kupfers zu dem gebildeten Chlorid ist wieder 5,36. Elektrolysiert man in der Kälte eine normale Lsg., so bekommt das Kupfer einen weißen Überzug von CuCl. Erwärmt man, so löst sich dieses Salz schnell auf und das Kupfer bleibt blank. Cuprochlorid reagiert in der Wärme sehr schnell mit Chlorsäure nach der Formel:

$$6Cu_2Cl_2 + 2ClO_3H \rightleftarrows 7CuCl_2 + 5CuO + H_2O.$$

In der Kälte bei konz. Säure wird die Wirkung kompliziert durch die Bildung von oxydierten Chlorverbb. Wenn man ohne Strom eine normale Chlorsäurelsg. auf Kupfer wirken läßt, so bedeckt sich das Metall mit einem gelben Niederschlag von CuOH, welches ähnlich wie das Chlorid von Chlorsäure oxydiert wird.

Albert Neuburger (Die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre[1]) gibt eine Übersicht über die neueren Methoden der Gewinnung von Chlor und Alkali nach den Diaphragmen-, Hg-, Glockenverfahren, durch Elektrolyse geschmolzener Alkalisalze, nach dem Vakuumverfahren und dem Kälteverfahren. Ferner über Gewinnung von Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat und schließlich über die wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete.

A. Tardy und P. A. Guye setzten ihre frühere Arbeit[2] Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride im Berichtsjahre fort.[3] Sie behandeln die Wirkungsweise

1) Z. angew. Chem. 17. 1437 bis 1447 u. 1473 bis 1482.
2) J. chim. phys. 1. 121; Jahrb. 10. 455.
3) J. chim. phys. 2. 79 bis 123.

von Diaphragmen. Hier kommt in Betracht: 1. die physik. Diffusion des Alkalis in den Anodenraum; 2. die Wanderung von OH'-Ionen in den Anodenraum; 3. Niveausenkung der Anodenfl. infolge der Elektrosmose; 4. durch die Osmose veranlaßte Rückdiffusion. 3 und 4 heben sich nach einiger Zeit auf, und die dann herrschende Niveaudifferenz ist proportional der Stromstärke, der Diaphragmendicke und umgekehrt proportional der Diaphragmenoberfläche. Der früher abgeleiteten Formel von dem Nutzeffekt $r = f(c)$ sind zwei Glieder zuzufügen, so daß man erhält:

$$r = f(c) - k_1 c - k_2 c.$$

k_1 hängt von der Diffusion und der Elektrosmose, k_2 von der Permeabilität des Diaphragmas bei versch. Tempp. für Wasser und für Lsgg. ab. Auf ihren Resultaten fußend geben die Vff. einige charakteristische Konstt. an, deren Werte für die Beurteilung der versch. Diaphragmen zugrunde gelegt werden. Hierzu gehört das Verhältnis des Vol. der Hohlräume zum Vol. des ganzen Diaphragmas, dann der Permeabilitätskoeffizient (d. h. die Menge Fl. von der Viskosität 1, die in einer bestimmten Zeit hindurchgeht), der spez. Wid. usw. Die tatsächliche Diffusion ist stets kleiner als die berechnete, weil die Kanäle im Diaphragma nicht regelmäßig verlaufen. Eine große Reihe von Messungen bei der KCl- und NaCl-Elektrolyse ergibt, daß in bezug auf den elektrischen Wid. des Diaphragmas die Elektrolyse des KCl etwas vorteilhafter ist. Das KOH diffundiert etwas schneller, aber der Verlust durch Wanderung der OH'-Ionen ist bei ihm etwas kleiner als beim NaOH. Im allgemeinen aber gleichen sich die Unterschiede gegenseitig aus, so daß die Elektrolyse des einen Salzes nicht viel Vorteile vor der des anderen hat. — Es ist gut, die Anodenfl. immer in gleicher Höhe mit der Kathodenfl. zu halten und mit ziemlich hoher Stromdichte zu arbeiten. Man erhält dadurch eine erhöhte Wanderung zur Kathode, die die Diffusion der Lauge zur Anode verhindert.

R. Taussig[1] veröffentlicht eine wissenschaftliche Untersuchung über die technische Darstellung von Ätznatron und Chlor bei Anwendung von Quecksilberkathoden. Er bespricht die Geschichte der Kochsalzelektrolyse, die versch. Verfahren zur Gewinnung von Alkalilegierungen aus geschmolzenen Salzen, sowie eingehender die bisherige Kochsalzelektrolyse mit Diaphragma. Besonders genau wird das Seifendiaphragma von Kellner besprochen. Ferner werden die sogen. Glockenverfahren, bei denen die Trennung zwischen

1) Diss. Zürich 1903.

Anoden- und Kathodenraum durch die Verschiedenheit des spez. Gewichtes erzielt wird, durchgesprochen. Schließlich gibt Vf. eine Übersicht über die bekanntesten Quecksilberverfahren, mit denen sich dann die Arbeit speziell beschäftigt. Bekanntlich ist ein wichtiger Teil des Verfahrens die Ausnutzung der Reduktionsarbeit des Amalgams. Vf. behandelt die Reduktion des Salpeters zu Nitrit gleichzeitig mit der Alkalibildung. Zu dem Zweck wurde zunächst versucht, ob es überhaupt möglich ist, den Salpeter unter den für die Kochsalzelektrolyse gegebenen Bedingungen zu reduzieren. Wenn man das Amalgam als die eine Elektrode benutzt, die salpeterhaltige NaOH-Lsg. als Elektrolyt und Fe als zweite Elektrode, so muß, falls das Verfahren brauchbar sein soll, die Reduktion nur an der Eisenkathode stattfinden. Zunächst wurde mit einem sehr hübsch ausgedachten Apparat, in welchem der Zufluß des Quecksilbers und der Sole kontinuierlich war, die Stromausbeute an Na-Amalgam und Cl_2 unter versch. Versuchsbedingungen bestimmt, indem die Stromstärke, mit der elektrolysiert wurde, variiert, die Spannungen und nach Ausschaltung des Stromes die Polarisation gemessen wurden. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Ergebnisse:

Amp.	Volt	Temperatur	Polarisation	Ausbeute
0,126	3,12	16,5	2,97	52,6
0,250	3,24	15,0	2,99	59,8
0,51	3,42	13,2	3,02	69,6
1,08	4,10	14,8	3,03	79,1
1,505	4,24	14,0	3,04	86,2
2,06	4,75	17,5	3,05	89,0
3,05	5,25	22,4	3,09	91,6
3,97	5,56	25,6	3,15	92,6
4,98	5,93	27,8	3,15	93,1
6,46	6,41	33,5	3,17	93,7
8,08	6,80	37,6	3,18	94,5

Ist E die Ausbeute, B die gebildete Amalgammenge und R die durch Auflsg. im Elektrolyten verlorene Amalgammenge, so ergibt sich

$$E = B - R.$$

Bei doppelter Stromdichte ist

$$E_2 = 2B - R$$

und man sieht, daß hiernach nur bei sehr hohen Stromdichten ein gutes Verhältnis von E zu B zu erzielen ist; aber niemals kann dasselbe = 1 werden, sondern sich nur der 1 asymptotisch nähern. (Ganz einwandsfrei ist die Betrachtung nicht, denn auch die Größe R wird nicht unabhängig von der Stromdichte sein.) Man wird also in

der Praxis möglichst hohe Stromdichten verwenden, ist aber beschränkt durch die gleichzeitig wachsende Temp. und Spannung. Aus den gefundenen Polarisationswerten sieht man, daß die Zers-spannung nicht, wie Haber aus den Wärmetönungen berechnet, 3,25, sondern höchstens 2,97 ist. Nun wendet sich Vf. der elektrolytischen Reduktion von Salpeter zu. Nach einer Übersicht über die bisherigen Arbeiten bespricht er den Einfluß des Elektrodenmaterials. Eine große Reihe von Tabellen zeigt die bei der Elektrolyse von Salpeter mit versch. Elektroden erhaltenen Resultate, und zwar wurden benutzt: zwei blanke Pt-Elektroden, zwei platinierte Pt-Elektroden, Anode blankes und Kathode platiniertes Pt und umgekehrt bei versch. Stromdichten, Anode platiniertes Pt und Kathode Cu bei versch. Stromdichten und versch. Konz. des $NaNO_3$; ferner Anode platiniertes Pt und Kathode Zn, amalgamiertes Zn, Pb, Fe. Wie zu erwarten war, stieg die Ausbeute an Nitrit mit zunehmender Überspannung und mit zunehmender Stromdichte, aber auch mit zunehmender Konz. und Temp. Nunmehr wurde eine Zelle konstruiert, welche ein Element

$$\text{Natriumamalgam} \mid NaOH \mid H_2 \mid Fe$$

darstellte. Es zeigte sich aber, daß man durch den Zusatz von Nitrat zu dem NaOH nicht, wie man wohl angenommen hat, Strom gewinnt, sondern die Spannung wird durch den Zusatz geringer und ebenso die Stromstärke. Vf. sucht die Ergebnisse durch Passivitätserscheinungen des Fe zu erklären. Um zu erfahren, ob das Potential einer H_2-Elektrode durch das Nitrat überhaupt beeinflußt wird, bestimmte Vf. ihr Potential in n. NaOH und n. NaOH + 10 % n. $NaNO_3$, fand aber keinen Unterschied. Die Versuche gaben also das erhoffte Resultat nicht. Vf. zeigte durch weitere Erörterungen, daß das Patent von Hullin[1] unbrauchbar ist. Zum Schluß beschreibt Vf. ein Verfahren zur Reduktion des $NaNO_3$ zu $NaNO_2$ unter gleichzeitiger Erzeugung von Chlor und Ätzkali. Das Amalgam wird in einer zweiten Zelle mit dem Nitrat in Berührung gebracht und reagiert mit demselben nach der Formel:

$$2\,NaHg_x + NaNO_3 + H_2O = 2\,NaOH + 2\,Hg_x + NaNO_2.$$

Auch Wilhelm Kettembeil und C. F. Carrier behandeln die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden.[2] Nach einem Patente von Gurwitsch[3] wird eine geneigte und geriefte Fe-Platte, die mit Hg berieselt wird und auf der sich das Hg infolge der Ad-

1) Engl. Pat. Nr. 23198, 1894.
2) Z. Elch. **10**. 561 bis 568. 3) D. R. Pat. Nr. 145749.

häsion gleichmäßig ausbreiten soll, zur Kathode gemacht. Das abfließende Amalgam wird unter Chloroform gesammelt. Vff. unternahmen die Klärung einiger zweifelhafter Angaben dieses Patentes. Fe läßt sich schwer vollständig amalgamieren und rostet sehr leicht in Ggw. von Hg, weshalb das Fe stets unter Strom gehalten werden muß. Auch ist bekannt, daß Ggw. von metallischem Fe die Ausbeute an Amalgam herabdrückt, weil das Fe die H_2-Entw. bekanntlich begünstigt. Durch das herabrieselnde Hg wird der Elektrolyt in wirbelnde Bewegung versetzt, und es kommen immer neue Schichten desselben mit dem Amalgam in Berührung, welches sich infolge der Anwesenheit des freien Cl_2 verhältnismäßig schnell zersetzt. Dies macht sich besonders geltend beim Arbeiten ohne Diaphragma, denn die Einwirkung des Wassers ist weniger gefährlich als die des Chlorgases, und es scheint nicht ohne weiteres möglich, mit senkrecht oder schräg gestellten Elektroden zu arbeiten. Infolge davon ist bei einer Stromdichte von $D_K = 0{,}25$ Amp./qcm die Ausbeute noch nicht konst., sondern dies tritt erst bei $D_K = 0{,}388$ Amp./qcm ein, und selbst unter Anwendung eines Tonzylinders um die Anode läßt sie sich kaum über 0,85 % bringen, ohne diesen aber nur auf 50 %. Bei langsamer Berieselung nehmen die Ausbeuten etwas ab. Mit Elektroden aus Nickel ist keine höhere Ausbeute zu erzielen, obgleich an ihm die Überspannung für H_2 größer ist als an Fe. Allgemein läßt sich sagen, daß das Verfahren nur dann eine gute Ausbeute ohne Diaphragma geben kann, wenn die Hg-Oberfläche im Zustande der Ruhe oder langsamer, gleichmäßiger Bewegung ist. Danach ist das Patent von Gurwitsch, sowie andere, in denen das Hg in lebhafter Bewegung ist, wenig aussichtsvoll. Ohne Diaphragma ist die Ausbeute zu klein, mit Diaphragma die Spannung zu groß.

Otto Steiner machte Studien über das sogenannte Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösung der Alkalichloride.[1] Vf. erörtert die Gründe, weshalb die neutrale, zwischen der Anoden- und Kathodenfläche innerhalb der Glocke befindliche Schicht durch die wandernden Ionen nicht gestört wird. Trotz der größeren Wanderungsgschw. der OH′-Ionen überlassen sie, je höher man im Elektrolysierraum kommt, den Cl′-Ionen mehr und mehr die Stromleitung, weil letztere mehr und mehr die Überzahl gewinnen. Dies wird unterstützt durch das Abwärtsbewegen der ganzen Lsg. und schließlich dadurch, daß dem OH′-Ion von der Anode her

1) Z. Elch. **10**. 317 bis 331.

$H^{\cdot}$-Ion entgegenwandert, das durch HCl-Bildung an der Anode und durch Hydrolyse des gelösten Cl_2 entsteht. So stellt sich, je nach den Bedingungen (Konz. der End- und der Anfangslauge, Stromstärke, Stellung der Anode im Glockenraum usw.), die neutrale Schicht an irgend einer Stelle fest ein. Vf. verfolgt die Abhängigkeit des Vorganges von genannten Bedingungen genauer. Das Glockenverfahren ergibt im kontinuierlichen Betrieb eine Stromausbeute von 85 bis 94%, eine Alkalilauge mit einem Gehalt von 120 bis 130 g KOH im Liter und ein 97 bis 100proz. Chlorgas bei einer Stromdichte von 2 bis 4 Amp./qdm horizontalem Glockenquerschnitt und 3,7 bis 4,2 Volt Elektrodenspannung. Die Stromausbeute ist bis zu einem Maximum von 130 g KOH im Liter nahezu unabhängig von dem Alkaligehalt der Endlauge. Zur Schonung des Anodenmateriales und zur Erzielung eines reinen Cl_2 und einer guten Stromausbeute muß man die zufließende Lsg. über den ganzen horizontalen Glockenquerschnitt gleichmäßig unter Vermeidung von Schlierenbildung verteilen. Kunstkohle gibt nur farblose Laugen unter gleichzeitiger Sandfiltration. Oxydationsmittel, z. B. Cl_2, können die braune Farbe verhindern. Die Entfernung der neutralen Trennungszone vom Niveau des unteren Glockenrandes wird um so größer, je geringer die Konz. der zufließenden NaCl-Lsg. und die Stromdichte pro Glockenquerschnitt und je höher der Alkaligehalt der Kathodenlauge ist. Der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche vom Niveau des unteren Glockenrandes ist für das Verfahren von großer Bedeutung. Derselbe soll so groß sein, daß die neutrale Schicht sich noch mindestens 1 cm unter der Anode befindet, also um so größer, je höher der Alkaligehalt der Endlauge, je geringer der NaCl-Gehalt der zufließenden Lsg. und je geringer die Stromdichte ist und je schlechter die zufließende Lsg. in der Anodenlauge verteilt wird.

An diese Arbeit schließt sich eine kurze Polemik von G. Adolph[1] und O. Steiner[2] über einige Einzelheiten und über die Priorität betreffend die Aufklärung derselben an.

Über die Vorgänge bei der Elektrolyse von Bromalkali und ihre Erklärung liegen zwei ausführliche Arbeiten vor.

Horst Kretschmar[3] hat in einer Arbeit Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien nach den von Förster und seinen Schülern bekannten Methoden und Dispositionen erst über die chem. Rkk. zwischen Br_2

1) Z. Elch. **10**. 449 bis 450.
2) Ib. **10**. 713 bis 714.
3) Ib. **10**. 789 bis 816; Diss. Dresden 1904.

und KOH, sodann über die elektrolytische Bildung von Hypobromit und -bromat eingehende Versuche gemacht. Folgende Zusammenfassung des Vf. gibt seine Resultate in vollkommenster Weise wieder: Bei der Einwirkung von Brom auf Alkali entsteht stets zunächst Hypobromit. Der Vorgang vollzieht sich so, daß sich die beiden miteinander verknüpften Gleichgewichte

$$Br_2 + OH' \rightleftarrows HOBr + Br',$$
$$HOBr + OH' \rightleftarrows BrO' + H_2O$$

einstellen. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Äqu. Alkali bleiben zunächst nicht unerhebliche Mengen von beiden bestehen. Unterbromige Säure und Bromit wirken schon bei geringer Konz. aufeinander ein und geben freies Brom und Alkali bezw. Hypobromit. Sowie unterbromige Säure bezw. Br_2 und KBrO zusammentreffen, so erfolgt Bromatbildung:

$$2\,HOBr + KOBr = KBrO_3 + 2\,HBr.$$

Dieser Vorgang ist ganz analog der Chloratbildung, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, daß er eine etwa 100mal so große Gschw-konst. besitzt als die Chloratbildung, und daß er wegen der reichlichen Hydrolyse des KBrO schon in schwach alkalischer Lsg. mit erheblicher Gschw. einsetzt. In etwas stärker (0,1 normal und mehr) alkalischer Lsg. sind Hypobromit und Hypochlorit etwa gleich beständig. Mit zunehmender Alkalität der Lsg. nimmt die Gschw. der Hypobromitbildung wieder langsam zu. Es tritt hier ein zweiter Vorgang ein, welcher vom Hypobromit zum Bromat führt, aber eine außerordentlich viel geringere Gschw. hat als der erstere, so daß er bei der praktischen Herst. von Bromat verschwindet.

Über die Elektrolyse der Alkalibromide sind folgende Tatsachen festgestellt: Bei der Elektrolyse neutraler Bromidlsgg. erfolgt an der Anode Absch. von Br_2, welches mit dem von der Kathode kommenden freien Alkali Hypobromit gibt. Die Konz. des Hypobromits erreicht, wenn die Elektrolyse einige Zeit fortgesetzt ist, einen konst. Wert. Dann entsteht in der Lsg. nur noch Bromat, welches vorher langsamer als das Hypobromit zunahm. An glatter Pt-Anode tritt mit wachsendem Hypobromitgehalt der Lsg. in steigender Menge O_2 auf, und der zu seiner Entw. dienende Stromanteil wird mit der Hypobromitkonz. konst., überschreitet aber nicht 9 % der anodischen Stromarbeit. An platinierter Anode ist die anodische O_2-Entw. bei mäßiger Fl-bewegung sehr gering und beträgt weniger als 1 % der Stromarbeit. Die Stromausbeute an Bromsauerstoffverbb. ist hier also fast die theoretische. Zugleich ist das Anodenpotential

nur etwa 0,3 Volt weniger negativ als unter sonst gleichen Bedingungen an glatter Anode. Die erreichbare Hypobromitkonz. ist um so höher, je höher die Bromidkonz. und die Stromdichte und je niedriger die Temp. ist; sie ist an platinierter Anode höher als an glatter. Bei der Elektrolyse starker alkalischer Bromidlsgg. entsteht wiederum zunächst Hypobromit bis zu einer konst. Konz., daneben aber von Anfang an reichlich Bromat. Auch in normal alkalischer Bromidlsg. kann an der Anode Br_2 in sichtbarer Menge auftreten, leichter an platinierter als an glatter Anode, reichlicher mit zunehmender Bromidkonz. und Stromdichte. Tritt keine merkliche Menge von Br_2 an der Anode auf, so entsteht nur eine kleine Hypobromitkonz. und die anodische O_2-Entw. nimmt mit fortschreitender Hypobromitbildung ab und wird mit der Hypobromitkonz. konst., bleibt aber in der Nähe von 10 % der Stromarbeit. Auftreten von Br_2 verursacht, daß in alkalischer Lsg. der Verlauf der Bromidelektrolyse in bezug auf die erreichte Hypobromitkonz. und die O_2-Entw. bei versch. Versuchsbedingungen wechselnd wird.

Diese Beobachtungen führten zu folgenden theoretischen Vorstellungen. Bei der Bromidelektrolyse findet stets in neutraler wie in alkalischer Lsg. an der Anode Entladung von Br' zu Br_2 statt, daneben Entladung von OH' zu O_2. Das primär entstandene Br_2 gibt mit dem Alkali Hypobromit, welches das Material für die elektrolytische Bromatbildung darstellt, und in neutraler Lsg. an glatter Anode die zur O_2-Entw. erforderliche OH'-Konz. gestattet. Ist an der Anode überschüssiges Br_2 eine kurze Zeit frei, so geht unter dem Einfluß der mit ihm im Gleichgewicht stehenden HBrO das BrO' chemisch in BrO_3' über, und zwar um so rascher, je höher seine Konz. steigt, bis Bildungs- und Umwandlungsgschw. des BrO' einander gleich sind. Hierin besteht die sekundäre Bromatbildung. Diese vollzieht sich in neutraler und alkalischer Lsg. Bei Ggw. überschüssigen Alkalis an der Anode wird Hypobromit primär zu Bromat oxydiert: $NaOBr + 2O = NaO_3Br$. Tritt Br_2 in alkalischer Lsg. an der Anode auf, so verlaufen beide bromatbildenden Vorgänge nebeneinander, je nach den Versuchsbedingungen mehr der eine oder der andere. Von der in vielen Fällen auf Entladung von ClO' beruhenden elektrolytischen Chloratbildung unterscheidet sich die Bromatbildung von allem dadurch, daß eine Entladung von BrO' bei ihr keine wesentliche Rolle spielt. Mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene steigt die Gschw. der Halogenatbildung durch den Vorgang:

$$2HOX + MOX = MO_3X + 2HX$$

stark an. Zugleich überwiegt die auf diesem Vorgange beruhende sekundäre Halogenatbildung bei der Elektrolyse der Alkalihalogenide immer mehr, je höher das Atomgewicht des Halogens liegt. Zieht man nur die wesentlichen Arten, in denen elektrolytisch Halogenate entstehen, in Betracht, so ergibt sich:

Es entsteht:	in saurer Lösung	in neutraler Lösung	in stärker alkalischer Lösung
Chlorat	sekundär	durch anodische Entladung von ClO′	
Bromat	sekundär		durch anodische Oxydation von BrO′
Jodat	sekundär		

Über die **Ausbeute** an den versch. Produkten geben die Figg. 76 bis 79 Aufschluß. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich stets auf

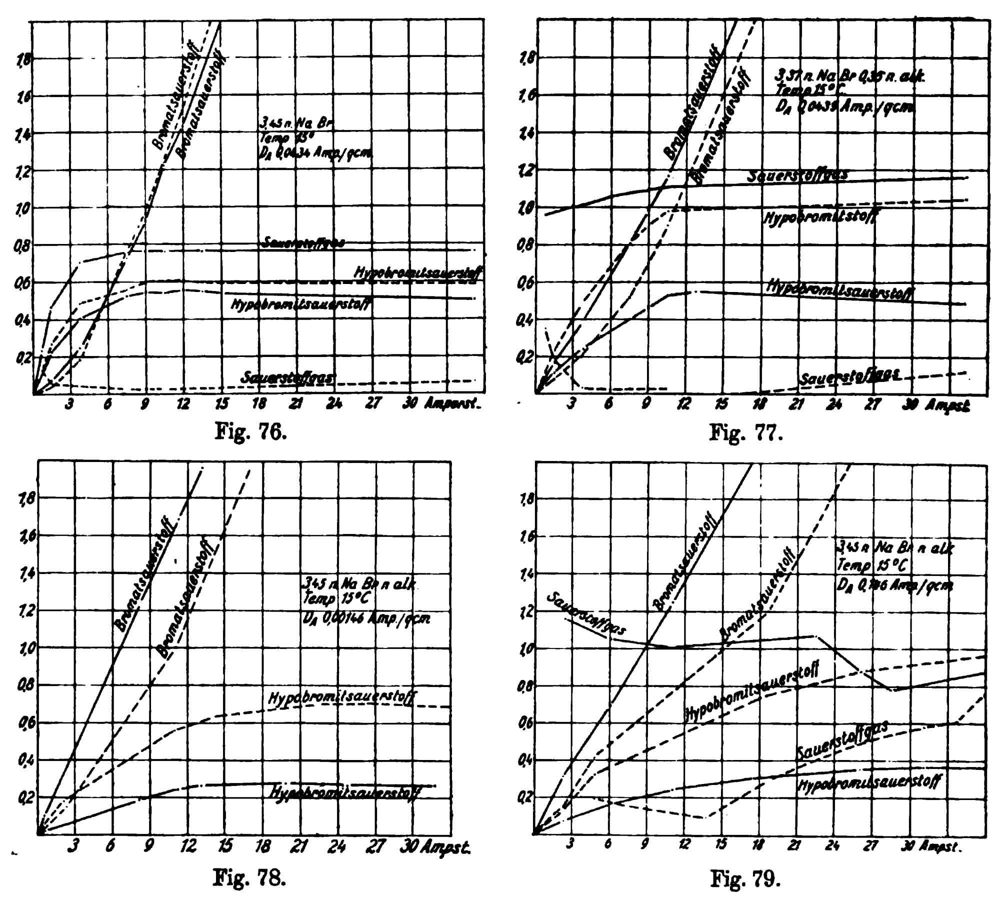


Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78. Fig. 79.

glatte, die gestrichelten auf platinierte Elektroden. Die sonstigen Versuchsbedingungen sind in die Figuren eingeschrieben.

Nimmt man in einer Alkalihaloidlsg. die Zersetzungsspannung auf, so sollte die Kurve, deren Abszissen Anodenpotential und deren Ordinaten Stromstärke sind, bereits nahe unterhalb des Potentials des betr. Halogens ansteigen. Bei NaCl und platinierter Anode ist das auch der Fall, wie Kurve *AD* in Fig. 80 zeigt. An glattem Pt aber steigt die Kurve beim Cl-Potential etwas an, wird dann eine Weile konst., um später stark zu steigen (Fig. 80 Kurve *G*). Noch deutlicher tritt dies Verhalten des glatten Pt beim HCl auf, wie Luther und Brislee fanden[1] (Fig. 80 Kurve A_1BC). Dementgegen ist die Absch. des Jod auch am glatten Pt umkehrbar, wie

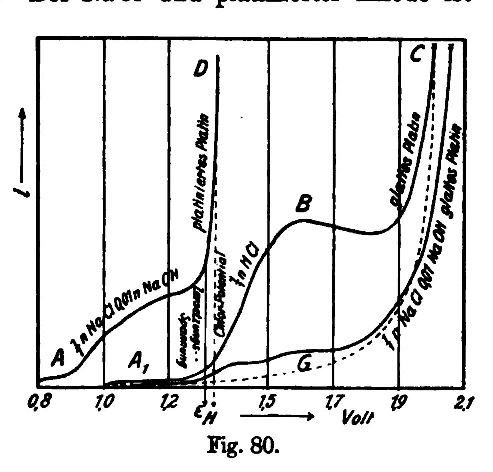


Fig. 80.

Fig. 81 zeigt, die von Müller aufgenommen ist. Darum ist die Spannungsverschiedenheit bei der KJ-Elektrolyse klein, ob man glattes oder platiniertes Pt benutzt, während dieselbe bei Chlorid am glatten Pt um etwa 0,6 Volt höher liegt als am platinierten. Bei der Bromidelektrolyse ist dieser Spannungsunterschied nach Kretschmar[2] etwa 0,3, Br liegt also seinem Verhalten bei der anodischen Entladung nach zwischen J und Cl.

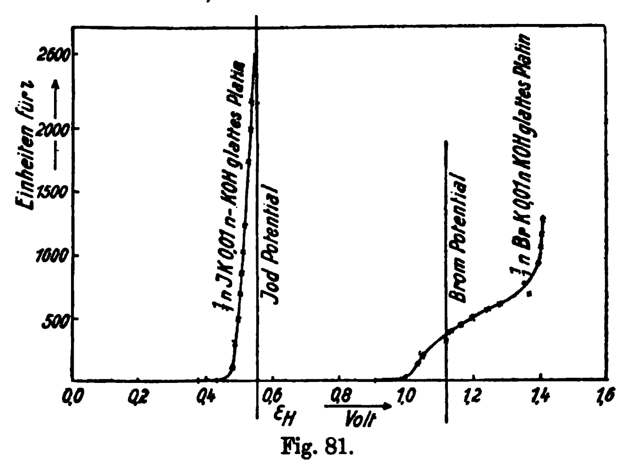


Fig. 81.

Demgegenüber fanden Luther und Brislee bei einem Tastversuch, daß die Br-Entladung auch am glatten Pt umkehrbar ist. Diesen Widerspruch aufzuklären ist Zweck einer Arbeit von Felix Boericke[3]

1) Z. physik. Chem. **45**. 217; Jahrb. **10**. 391. 2) Vgl. S. 473.
3) Z. Eloh. **11**. 57 bis 89; Diss. Dresden 1904.

über das Anodenpotential bei der Elektrolyse neutraler Bromkaliumlösungen. Neutrale KBr-Lsgg. wurden mit Pt-Blechen bei konst. Potential oder bei konst. Stromstärke elektrolysiert und dabei der Gang von Stromstärke resp. Potential verfolgt. Zunächst wurden die Brompotentiale bei 18° für versch. Konzz. des KBr aus den für 0° und 25° vorliegenden Messungen interpoliert.

Mol. KBr/Liter	3,033	1,0	0,501	0,330	0,199	0,1	0,033
Brompotential	1,103	1,120	1,136	1,146	1,157	1,176	1,208

Die Elektrolysen wurden mit $^3/_1$, $^1/_1$ und $^1/_3$ n. KBr-Lsg. mit Anodenpotentialen unter, über und dicht bei dem betr. Brompotential durchgeführt. Zur Verringerung der Reduktion wurde eine kleine Kathode gewählt und K_2CrO_4 zugesetzt (0,02 g auf 100 ccm). Anode war ein Pt-Blech 50 × 34 mm groß, einseitige Fläche 17 qcm. Das Anodenpotential wurde mittels eines aufgesetzten Glasrohrs, das zur Normalelektrode führte, gemessen. Analysiert wurde das entstandene Hypobromit, Bromat und Sauerstoff.

1. Glatte Anode, konst. Anodenpotential (mit A bezeichnet): Zuerst ist der Strom beträchtlich, nimmt aber schnell und verzögert ab. Für jeden Elektrolyten scheint jedes Potential, welches an der Anode aufrechterhalten wird, eine ihm charakteristische Endstromstärke zu haben. In n. KBr-Lsg. sind es folgende Zahlen:

A	Abstand des A vom Brompotential in Volt	Zeitdauer bis zur Erreichung der Endstromstärke	Anfangs-stromstärke	End-stromstärke
1,111	− 0,009	420	0,235	0,007
1,236	+ 0,116	380	0,84	0,018
1,336	+ 0,216	400	1,20	0,045

Die Endstromstärke ist natürlich von der Konz. der Lsg. abhängig. Bei folgenden Versuchen dienten Potentiale unmittelbar neben dem betr. Brompotential.

Konz. des Br	Anoden-potential	Strom-stärke im Anfang	Stromstärke		Endstromstärke	
			nach Minuten	Amp.	nach Minuten	Amp.
3,185	1,101	0,81	360	0,12	1080	0,080
1,0	1,116	0,31	510	0,019	1150	0,015
0,331	1,146	0,097	300	0,0125	480	0,0125

Die Endwerte der Stromstärke liegen also höher bei höherer Bromidkonz. Ähnliche Versuche wurden bei versch. Konzz. und Potentialen durchgeführt, wobei die Stromausbeute an Bromat und Hypobromit

beobachtet wurde. Wenn nicht zu kleine Stromstärken gewählt waren, betrug die Stromausbeute an Hypobromit + Bromat 94 bis 98 %, der Rest war Sauerstoff.

2. Glatte Anode, steigendes Anodenpotential, gibt für die Stromstärke eine Zickzackkurve, da bei jeder Erhöhung des Potentials hohe Stromstärke einsetzt und schnell wieder abfällt; erst von 1,336 Volt ab ist der mit Potentialanstieg verbundene Stromanstieg größer als der zeitliche Wiederabfall des Stromes.

3. Bei konst. Stromstärke steigt das Potential, wie schon oft beobachtet, langsam bis zu einem Maximum:

Konz. des KBr	Br-Potential	Anfangs-potential	Konst. End-potential	Endpotential — Br-Potential
3 n	1,103	1,046	1,389	0,286
1 n	1,120	1,127	1,505	0,385
0,3 n	1,146	1,340	1,575	0,429

Der Anstieg ist also größer bei verd. Lsgg., das Potential selber bleibt aber höher bei konz. Lsgg. Dieselbe Wirkung wie die erhöhte Bromidkonz. hat Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ionen. Hier stieg die Stromstärke bei konst. Potential sogar zuerst etwas an, um dann langsam zu fallen, langsamer als in neutraler Lsg. Worauf der erste Anstieg beruht, ist unbekannt. Wie bei Br ist es auch bei Cl, $H^{\cdot}$-Ionen räumen die Hemmung des Stromdurchganges, die sich zeitlich einstellt, teilweise fort. Die Hemmung beruht auf einer Zustandsänderung der Elektrode, denn trotz Stromunterbrechung und starker Rührung bleibt das während der Elektrolyse erreichte Potential erhalten. Vf. schließt sich der Anschauung von Haber S. 447 an, daß sich eine mit wachsender Strommenge verdickende adsorbierte Gasschicht bildet, die wie ein Dielektrikum wirkt, und zu ihrer Überwindung erhöhte Spannung erfordert. Da Jod in Lsg. einen sehr kleinen Dampfdruck hat, so ist hier keine Gasschicht anzunehmen, und der anodische Vorgang verläuft daher auch reversibel.

4. Platinierte Anode: Das zu dem Vorgang $2\,Br' + 2\,\oplus \rightarrow Br_2$ nötige Potential ist um so kleiner, je kleiner die Br_2-Konz. ist. Da Br_2 fortdiffundiert, so muß schon Strom durch die KBr-Lsg. gehen bei einem etwas unterhalb des Brompotentials liegenden Anodenpotential. Das Fortgehen des Br_2 von der Anode wird beschleunigt durch die Addition von $Br_2 + Br' \rightarrow Br_3'$ und $Br_2 + Br_3' \rightarrow Br_5'$. Eine bestimmte Stromstärke gehört also zu einem Potential, das um so tiefer unter dem der Sättigung der Bromidlsg. mit Brom entsprechenden Br-Potential liegt, je konzentrierter die KBr-Lsg. ist.

Ferner wird Br_2 verbraucht durch die Hypobromitbildung. Bei konst. Potential wird also die Stromstärke steigen, bis das der Gleichung

$$Br_2 + OH' \rightleftarrows HOBr + Br'$$

entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, von da ab konst. bleiben. Alles dies bestätigte sich durch die Versuche, ferner auch die Forderung der Theorie, daß bei konst. Stromstärke das Potential erst abfällt, um dann konst. zu werden. Elektrolysiert man mit kontinuierlich steigenden Potentialen, so erhält man Zers-spannungskurven, bei denen der Strom aber schon unterhalb des Brompotentials beginnt und erst langsam, dann gradlinig steigt, ohne scharfen Knick, wie zu erwarten war.

Die Oxydation der Alkalijodate zu Perjodat wollte bei früheren Versuchen von Müller[1] und Müller und Friedberger[2] nicht ohne Diaphragma gelingen, weil das Perjodat an der Kathode wieder reduziert wurde. Das gelingt aber, wenn man Chromat zusetzt[3] (0,1 % K_2CrO_4) und der glatten Pt-Anode zwei Gitterelektroden gegenüberstellt. Erich Müller vervollständigt die darüber gemachten Erfahrungen in einer neuen Arbeit über Die elektrolytische Bildung von Überjodsäure und ihrer Salze, ein Beitrag zur Kenntnis elektrolytischer Oxydationsprozesse.[4] Für die Theorie der Jodatbildung sind noch versch. Fragen zu lösen, die Vf. hier in Angriff nimmt, deren Lsg. aber noch nicht abgeschlossen werden konnte, nämlich: warum am Pt die JO_4'-Bildung nur in alkalischer, nicht, oder nur unmerklich, in neutraler oder saurer Lg. stattfindet, warum die Temp-erhöhung ungünstig wirkt, worauf die die Oxydation des Jodats förderndе Ggw. scheinbar indifferenter Stoffe, wie Cl', SO_4'' und ClO_3', beruht usw. Dazu bedurfte es weiterer Versuche, bei denen sich noch andere merkwürdige Erscheinungen ergaben, so der total versch. Verlauf der Elektrolyse der freien HJO_3 an Pt und PbO_2[5], und der zeitliche Anstieg des Umfanges der Perjodatbildung in alkalischer Lsg. bei gewissen Stromdichten, der in Kürze schon mitgeteilt wurde.[5]

1. Elektrolyse an glattem Pt. Elektrolysiert man eine alkalische Jodatlsg. unter Bedingungen, daß kein Jodion an die Anode gelangt, so geht das Verhältnis, in welchem sich der Strom zwischen Perjodatbildung und O_2-Entw. teilt (d. h. die Perjodatausbeute), parallel dem

1) Z. Elch. 7. 509; Jahrb. 8. 333.
2) Ber. 35. 2655; Jahrb. 9. 363.
3) Müller, Z. Elch. 5. 469, 7. 398, 8. 909; Jahrb. 6. 203, 7. 263, 8. 328, 9. 360.
4) Z. Elch. 10. 49 bis 68.
5) Ber. 35. 2655; Z. Elch. 9. 593; vgl. Jahrb. 10. 469.

mit der Elektrolysierzeit bei konst. Stromstärke wachsenden Anodenpotential. Meßbare Mengen Perjodat erhält man erst weit oberhalb des Entw-potentials des O_2, 1,2 Volt, es ist also für die Jodatbildung eine Anode nötig, an der der O_2 mit großer Überspannung entweicht. Mit der Elektrolysierzeit steigt nach Förster und Müller[1] das zur O_2-Entw. nötige Potential der Pt-Anode, und da das zur Jodatbildung nötige Potential konst. bleibt, so muß sich mit wachsender Zeit die Ausbeute an Jodat vergrößern. So fand Vf. in einer Lsg. von 15 g KJO_3, 30 g KOH, 1 g K_2CrO_4, 500 ccm H_2O, 1 ccm n. H_2SO_4 und 1 ccm n. $Na_2S_2O_8$ bei 10° mit 0,01 Amp./qcm Anodenstromdichte folgende Ausbeuten:

Stunden	1/2	1 1/2	2	3	4	5	6	17	24
Ausbeute an Perjodat	17,5	36,9	50,6	66,8	67,1	67,2	66,6	60,9	0,0
Klemmenspannung	2,95	3,05	3,25	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30

Da das Potential nur bis zu einem bestimmten Wert steigt, so gibt es für die Perjodatbildung ein Maximum, wie obige Versuchsreihe zeigt, denn schließlich nimmt die Ausbeute mit der Erschöpfung des Elektrolyten an Jodat wieder ab. Bei hoher Stromdichte wird das Maximum der Spannung sehr schnell erreicht, dort verwischt sich also das Maximum der Ausbeute. Bei höherer Temp. wird trotz des Chromatzusatzes die Reduktion erheblich, deshalb nahm Vf. hier wieder zu einem Diaphragma Zuflucht. Das erreichbare Ausbeutemaximum ist hier (76 bis 78°) stets kleiner als in der Kälte. Das liegt daran, daß der zeitliche Anstieg des Anodenpotentials nicht zu so hohen Maximalwerten führt, wie in der Kälte, daß also die Überspannung mit wachsender Temp. abnimmt. Nach Förster und Müller ist der Anstieg des Anodenpotentials in sauren Lsgg. kleiner als in alkalischen, daher sind die Ausbeuten um so größer, je höher die Alkalität der Lsg. ist.

2. Platinierte Platinanoden. Hier erfolgt die Perjodatbildung weit früher als an glattem Pt, wiewohl die Überspannung geringer ist; ebenso ist die Stromausbeute geringer. Es muß also der Wid., den das platinierte Pt der Rk.

$$JO_3' + 2\,OH' + 2\oplus = JO_4' + H_2O$$

entgegensetzt, kleiner sein als am glatten Pt. Hier fängt aber die Ausbeute schon an zu fallen, bevor das Maximum des Potentialanstieges erreicht ist. In neutralen Lsgg. ist die Jodatbildung hier ebenso minimal, wie am glatten Pt.

3. Palladiumanoden verhalten sich ähnlich wie platiniertes Pt.

1) Z. Elch. 8. 529; Jahrb. 9. 330; vgl. auch S. 405.

4. An Bleisuperoxydelektroden gelingt die Bildung von Überjodsäure aus freier Jodsäure, hier ist also Alkalität unnötig. Man bekommt keinen O_2, die Stromausbeute ist also quantitativ (am glatten Pt 1%, an platiniertem 3%, an PbO_2 100%). Die naheliegende Annahme, daß PbO_2 eine besonders hohe Überspannung für O_2 habe, ist nicht zutreffend, das Potential bleibt nach langer Elektrolyse von H_2SO_4 kleiner als am glatten Pt. Vf. verglich die Anodenpotentiale bei der Elektrolyse von H_2SO_4 mit denjenigen von HJO_3 mit gleicher Stromstärke (D_A = 0,0375 Amp./qcm) und Elektroden aus PbO_2 und Pt. Folgendes sind die erhaltenen Potentiale

Zeit in Minuten	0	1	2	5	10	40	60	Nach Stromöffnung asymptotisch fallend
platin. Pt: H_2SO_4	0,474	—	1,382	1,416	1,44	1,5	1,5	v. 1,5 auf 1,04
platin. Pt: HJO_3	0,790	1,339	—	1,39	1,41	1,45	1,48	v. 1,5 „ 1,13
glattes Pt: H_2SO_4	0,853	1,745	—	1,754	1,754	1,755	1,755	—
glattes Pt: HJO_3	0,672	1,73	1,73	1,733	1,732	1,73	1,72	v. 1,72 auf 1,2
PbO_2: H_2SO_4	1,226	1,675	1,676	1,69	—	1,71	1,72	v. 1,72 „ 1,3
PbO_2: HJO_3	1,244	1,497	1,499	1,502	—	1,515	1,515	v. 1,515 „ <1,3

Die zeitliche Steigung ist bei PbO_2 also sehr gering, d. h. das Maximum ist schnell erreicht. Dies liegt tiefer als bei Pt, und zwar am tiefsten in HJO_3-Lsg. Das hohe Potential kann also nicht die Ursache der guten Ausbeute sein. Vf. glaubt, daß das günstige Ergebnis auf katalysierenden Eigenschaften des PbO_2 zurückzuführen ist. PbO_2 oxydiert auch ohne Strom das Jodat nach der Gleichung

$$PbO_2 + 3JO_3' + 2H^{\cdot} = Pb(JO_3)_2 + JO_4' + H_2O,$$

wie Vf. durch Versuche nachweist. Da $H^{\cdot}$ dabei verschwindet, ist starker Säurezusatz günstig für die Bildung von Perjodsäure. — Zum Schluß werden einige Versuche mitgeteilt, welche zeigen, in welcher Weise scheinbar indifferente Ionen, wie SO_4' und ClO_3', die in neutraler, reiner Jodatlsg. ausbleibende Perjodatbildung hervorrufen.

Die letzte Frage behandelt Erich Müller in einer anderen Arbeit, Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze.[1] Da die Ionen Cl', SO_4'' und ClO_3', die den Vorgang $JO_3' \rightarrow JO_4'$ begünstigen, selbst an der Anode Oxydation erleiden, so versuchte Vf. Zusatz von KF, und fand in einer Lsg. von 10 g KJO_3 + 0,1 g K_2CrO_4 in 125 ccm H_2O bei Elektrolyse von 10 Minuten, bei 18° und 0,2 Amp./qcm:

	ohne KF	$^1/_{50}$ g KF	$^6/_{50}$ g KF	$^{16}/_{50}$ g KF	$^{16}/_{30}$ g KF
Ausbeute	∾ 0	7,5	11,0	24,2	29,0

1) Z. Elch. 10. 753 bis 756.

Darauf wurde der Einfluß des KF auf das Anodenpotential durch Zusatz von HF während der Elektrolyse studiert. Fig. 82 zeigt das enorme Wachsen des Potentials nach dem Zusatz bei konst. Stromstärke. Kurve *a* — *b* bezieht sich auf reine HJO_3-Lsg. bei *b* wurde Flußsäure zugesetzt, das Potential stieg plötzlich bis *c*, dann langsamer. Mit dem Anstieg steigt die Perjodatausbeute um das 30-fache. HJ muß also den Wid., den die Elektrode des O_2-Entw. entgegengesetzt, erhöhen. Der wesentliche Unterschied zwischen den günstigen Wirkungen von PbO_2 als Elektrode (S. 482) und Zusatz von HF besteht darin, daß ersteres den Wid., der der Jodatoxydation

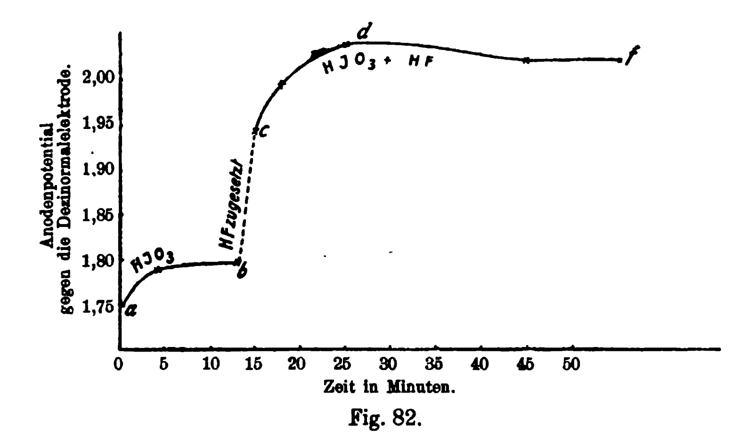


Fig. 82.

entgegensteht, hinwegräumt, letzteres aber das Potential des Oxydationsmittel (in diesem Falle des der polarisierten Elektrode) erhöht; bessere Energieausbeute gibt natürlich ersteres wegen der kleineren Spannung. Da nun in diesem Falle das F'-Ion die Überspannung erhöht, so muß letztere überhaupt von der Natur des Elektrolyten abhängig sein.

Ganz anders liegen, wie E. Förster und Erich Müller in einer Notiz Alkalichoridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen[1] finden, die Verhältnisse bei dem D. R.-Pat. Nr. 153859 von Siemens & Halske, in welchem Fluoridzusatz als für die Chloratbildung günstig vorgeschrieben wird. Der Zusatz hat keinen Einfluß auf die Ausbeute, wenn die Lsg. ebenso alkalisch bleibt, wie ohne Zusatz. Siemens & Halske setzen das F als saure Fluoride zu, und es ist nicht das F-Ion an sich, sondern die erhöhte H'-Konz., die den günstigen Einfluß ausübt.

1) Z. Elch. **10.** 781 bis 782.

E. Paternò und E. Pannain[1] haben durch Elektrolyse cyansaures Kalium dargestellt. Die vorteilhaftesten Bedingungen sind: Konz. des KCN 4 bis 6 normal, Alkalität durch 1 Mol. KOH, EMK = 4 bis 6 Volt, Stromdichte 1 bis 4 Amp./qdm, Anodenbewegung. Das Cyanid kann man bei genügend langer Elektrolyse vollkommen in Cyanat umwandeln; letzteres kristallisiert zum Teil schon während der Operation aus. Die Stromausbeute beträgt etwa 80 %.

Elektrolyse in nichtwässerigen Lösungen und im Schmelzfluß.

Metallabscheidung aus nichtwässerigen Lösungen. — Die im vorigen Jahrbuch angekündigte ausführlichere Veröffentlichung von H. E. Patten und W. R. Mott über die Zersetzungsspannungskurven von LiCl in Alkoholen und die Abscheidung des Lithiums ist im Berichtsjahre erschienen.[2] Vff. bestimmten die Zers-kurven von LiCl, indem sie als Lsg-mittel versch. Alkohole der Fettreihe benutzten, Wasser als erstes. Lithium-Metall wurde abgeschieden aus LiCl-Lsgg. in Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Die Lsgg. wurden elektrolysiert zwischen 7 mm entfernten Pt-Elektroden von 3 qcm Oberfläche. Die Luft war abgeschlossen. Die kleinen Stromstärken unterhalb der Zers-spannungen wurden nach einer Kompensationsmethode gemessen, die größeren mit dem Milliamperemeter. Die Einzelpotentiale der Elektroden wurden gegen eine Normalelektrode gemessen (— 0,56 Volt), folgende Schaltung gibt die Versuchsanordnung. *AB* ist ein Holztrog (Fig. 83) mit $CuSO_4$-Lsg., an den Enden stehen zwei Cu-Elektroden, *K* ist eine verschiebbare Elektrode. *S* ist ein Amperemeter, *V* ein Voltmeter, *C* die Elektrolysierzelle, *R* ein Wid. Mittels der Kompensationsvorrichtung *P* läßt sich die EMK an den Enden von *R* messen und daraus der Strom berechnen. Eine weitere Vorrichtung zum Vergleich der Elektrodenpotentiale mit der Normalelektrode wird beschrieben.

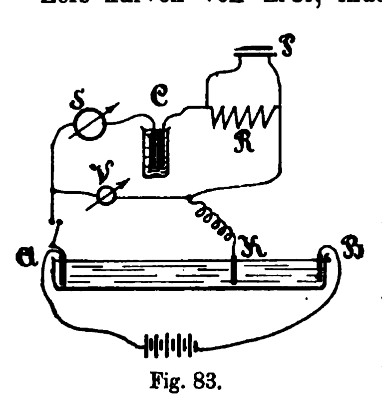


Fig. 83.

Löslichkeit von LiCl in Alkoholen. Vorher geschmolzenes LiCl wurde mit dem Lsg-mittel längere Zeit digeriert. Die Lsg.

1) Chemikerz. 28. 820.
2) J. Physic. Chem. 8. 153 bis 195.

wurde gewogen und dann das Cl als AgCl nach Verd. mit Wasser bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Lsll.:

Wasser	45,0	Amylalkohol	8,26
Äthylalkohol . . .	4,275	Allylalkohol	4,20
Propylalkohol . .	3,720	Glyzerin	4,14
Butylalkohol . . .	9,56	Phenol	1,89.

Man sieht, daß Butylalkohol, abgesehen von Wasser, am meisten löst. Das beim Schmelzen des LiCl entstehende Oxyd löst sich nicht in Amyl-, Propyl-, Butylalkohol und Aceton. — Für die Messung der Zers-spannungen wurden die bekannten Methoden benutzt. Außerdem wurde nach Abstellen der elektrolysierenden EMK die Polarisationsspannungen gemessen.

Lithiumchlorid in Wasser. Fig. 84 zeigt die Resultate die jedoch bis 0,045 Amp. ausgedehnt wurden. Oberhalb der Figur setzten sich die Kurven in derselben Richtung fort. Man sieht, daß mit steigender EMK die Stromstärke erst langsam, dann schnell steigt. Die Kurve geht von Null aus, weil die Zelle keine eigene EMK hat. Die Kurven jedoch, die die Abhängigkeit des Kathoden- und Anodenpotentials von der Stromstärke zeigen', gehen beide von der Spannung — 0,83 aus, weil beide Elektroden das Potential des Sauerstoffes — 0,83 haben. Die

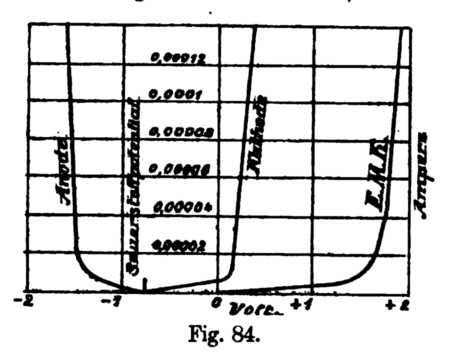


Fig. 84.

Konz. war 32,93 %, Temp. 23,8°; die Gesamtpolarisation ist genau gleich der Summe der Einzelpotentiale. Eine für die Konz. 15,84 aufgenommene Kurve steigt von 2 Volt ab. An der Hand dieser Kurve besprechen Vff. die Vorgänge. Die Anodenkurve ist das Resultat mehrerer Rkk., Bildung von Oxysalzen usw. Vff. bestimmten früher das Einzelpotential des Cl gegen verd. wäss. Lsg. zu 2 Volt (?). Sie sind der Ansicht, daß die niedrigeren, sonst erhaltenen Werte das Potential von Chlorsauerstoffverbb. sind. — Die Kathodenkurve läßt drei Vorgänge erkennen. In der ersten Periode (Reststrom) depolarisieren die gelösten Gase, in der zweiten Periode entsteht H_2 und Lithiumalkoholat, die dritte ist die primäre Absch. des Metalls, welches bei einer bestimmten Stromdichte erscheint, die im Wasser aber nicht erreichbar ist. Das Einzelpotential des H in alkalischen Lsgg. wird gewöhnlich zu + 0,327 Volt angenommen. Bei den Versuchen der Vff. liegt die Kathodenpolarisation

aber tiefer, vielleicht sind die Oxychloride daran schuld. Vff. besprechen den Einfluß der Stromdichte auf die Absch.-spannungen; so erhielten sie bei großer Stromdichte in Amylalkohol Polarisationsspannungen von 4 Volt, bei kleinen Stromdichten nur 2 Volt. Wenn man die Stromstärke auf Stromdichte umrechnet, so erhält man bei der 32,93proz. Lsg. folgende Tabelle:

Strom	Stromdichte	EMK	Potential der	
			Anode	Kathode
0,000 000 3	0,000 000 1	0,06	— 0,88	— 0,82
0,000 003	0,000 001	0,66	— 0,96	— 0,30
0,000 03	0,000 01	1,70	— 1,49	+ 0,21
0,000 3	0,000 1	1,93	— 1,576	+ 0.358
0,003	0,001	2,07	— 1,62	+ 0,45
0,030	0,010	2,20	— 1,70	+ 0,50

Äthylalkohol: Fig. 85 zeigt die Ergebnisse des Versuches. Die Kurve ist der Wasserkurve durchaus ähnlich; noch bei einer Stromdichte von 0,3 Amp./qcm erscheint kein Li, sondern eine graue Substanz, die bis zu mehreren mm Dicke erhalten wurde, und die den Wid. erheblich erhöhte. Wenn man aber mit 100 Volt und einer Pt-Spitze elektrolysiert, so bekommt man Li. Da die zur Li-Absch. nötige Stromdichte hier schon so groß ist, so ist anzunehmen, daß sie bei Methylalkohol noch viel größer ist. Für Wasser berechnen Vff. eine nötige Stromdichte von 22,8 Amp./qcm.

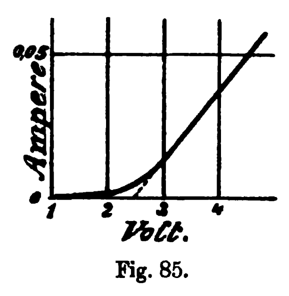


Fig. 85.

Als Kathodenrk. nehmen Vff. an:

$$C_2H_5OH + Li = C_2H_5OLi + H.$$

Das Entladepotential bei 0,01 Amp./qcm betrug 0,5 Volt, also nicht weit von dem Einzelpotential des H in alkalischen wäss. Lsgg. An der Anode entstehen Chloralkylverbindungen. Die spez. Leitf. der ges. LiCl-Lsg. ist $4,24 \cdot 10^{-4}$ bei 22,8°.

Propylalkohol: Fig. 86 zeigt die Resultate. Bei 0,022 Amp. ändert sich die Kathodenrk., das Li wird nicht so schnell aufgelöst, als es abgeschieden wird. Die Polarisation steigt, die Stromstärke sinkt plötzlich. Mit hoher Stromdichte erhielten Vff. eine gute Li-Absch. Die Polarisationsspannung der ganzen Zelle nach Elektrolyse mit 0,01 Amp./qcm betrug 2,3 Volt. Bei 0,1 Amp. betrug das Anodenpotential — 1,70 Volt, und oberhalb 0,03 Amp./qcm ist das Entladungspotential der Kathode + 0,556 Volt. Letztere

Zahl zeigt, daß bereits Li vorhanden ist. Die spez. Leitf. der Lsg. bei 22,8° betrug $19{,}2 \cdot 10^{-4}$. Die Leitf. ist halb so groß, wie im Äthylalkohol, obwohl die Konz. 50% größer ist.

Butylalkohol: Fig. 87 zeigt die Ergebnisse. Der Reststrom ist hier nicht größer als sonst, es scheint nur so wegen des anderen Maßstabes der Figur. Die Entladespannung nach der Elektrolyse

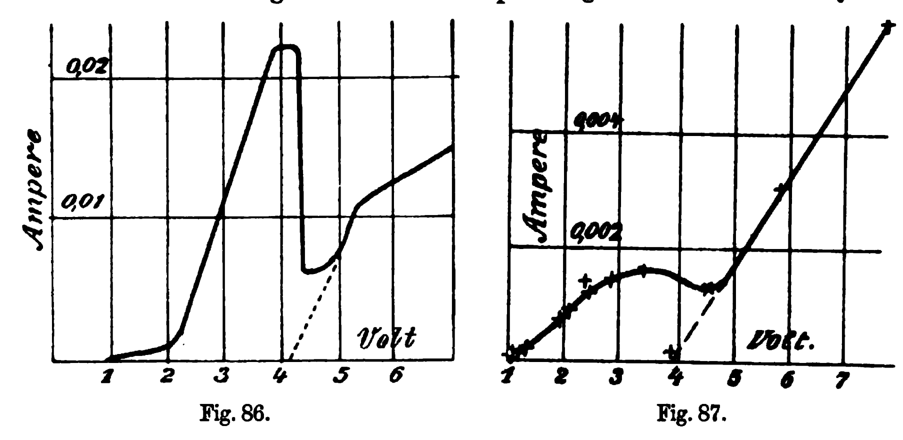


Fig. 86. Fig. 87.

gab 3,9 resp. 4,05 Volt. Bemerkenswert ist die niedrige Stromdichte bei der, zusammen mit H_2, das Li erscheint. Mit einer halb so großen Stromdichte, als bei der Cu-Raffination gebräuchlich, erhielten Vff. einen schönen, weichen Niederschlag von Li, besonders dick an den Ecken der Elektrode. Die spez. Leitf. bei 22,8° betrug $5{,}67 \cdot 10^{-4}$.

Amylalkohol: Fig. 88 zeigt die Resultate. Die Kurve I steigt und wird von etwa 3,7 Volt ab horizontal, um dann wieder zu steigen. Die Entladespannung nach der Elektrolyse mit 5,8 Volt betrug 3,85 Volt. Die Kurve gilt für wasserfreien Amylalkohol, doch verläuft sie in nicht ganz wasserfreiem ziemlich ähnlich, und die dort erhaltenen Entladespannungen betrugen 3,8 und 3,9 Volt. Kurve II zeigt die Stromstärke bei abnehmender Spannung. Von

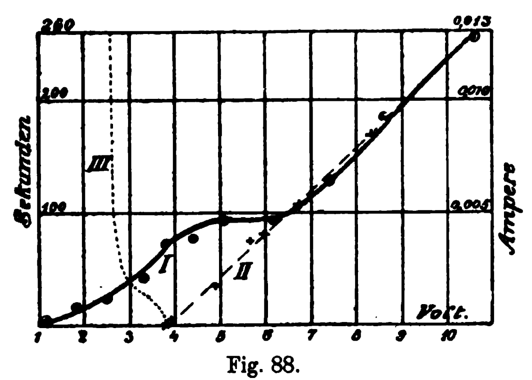


Fig. 88.

9 Volt ab bis 3,88 Volt sinkt sie der Spannung proportional. Kurve III zeigt die Abnahme der Polarisation nach Aufhebung der Elektrolyse mit der Zeit. Man sieht, daß die Entladespannungen schnell gemessen

werden müssen. Vor der Li-Absch. hat die Kathode das Potential des H. Vf. weist noch einmal auf die Wichtigkeit der Stromdichte hin.

Allylalkohol: Hier ist die Leitf. größer als bei den vorhergehenden Lsgg. In Fig. 89 enthält die Kurve I die bei aufsteigender, Kurve II die bei abnehmender Spannung erhaltenen Stromstärken. — Glyzerin: Hier wurde kein Li erhalten, was wegen der Ggw. der vielen Hydroxylgruppen zu erwarten war. Die Stromspannungskurve steigt von etwa 1,5 Volt ab. — Phenol. Auch hier wurde kein Li erhalten, die Entladespannung betrug 1,5 Volt.

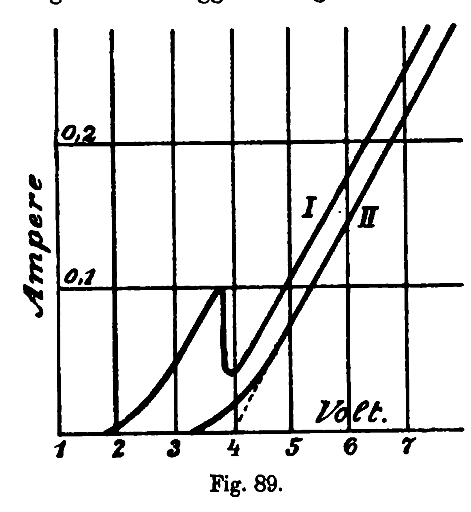


Fig. 89.

An allem sieht man, daß die zur Li-Absch. nötige Stromdichte um so geringer ist, je weiter das Lsg-mittel in der Fettreihe nach oben steht. Folgende Tabelle gibt die beobachteten Polarisationswerte bei versch. Stromdichten in den versch. Lsg-mitteln.

Strom-dichte/qcm	Gesamtpolarisation in Volt							
	H_2O	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$	C_3H_5OH	$C_3H_5(OH)_3$	C_6H_5OH
0,000001	0,66	—	0,0	—	0,2	—	—	—
0,00001	1,70	1,00	0,75	1,0	0,7	—	1,0	—
0,0001	1,93	1,40	1,1	1,1	1,3	0,8?	1,8	—
0,001	2,07	2,10	1,8	4,0	2,0	1,8	1,9	1,9
0,01	2,20	2,40	4,0	—	4,0	2,15	—	4,0
0,1	—	4,0?	—	—	—	4,00	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Vff. berechnen nunmehr das Einzelpotential des Lithiums nach versch. Methoden und erhalten im Mittel den Wert 2,41 Volt; dann besprechen sie die versch. Bedingungen, die für die Absch. des Metalls aus den org. Lsg-mitteln wesentlich sind. 1. Die Zersspannung: Die Absch. des Metalls muß bei einem so hohen Potential geschehen und mit solcher Stromdichte, daß die auflösende Gschw. des Lsg-mittels geringer ist als die Gschw. der Absch. Man muß also ein Lsg-mittel nehmen, dessen eigene Zers-spannung möglichst hoch liegt, und welches infolgedessen möglichst wenig auf das Metall einwirkt. 2. Die Konz. der Lsg.: Man nimmt gesättigte Lsg. Die

Lsl. der Erdalkalien und Erdalkalihaloide in Alkohol ist um so größer, je größer das Atomgewicht des Halogens ist. Anderseits nimmt die Lsl. ab mit wachsendem Atomgewicht des Metalls. Das letztere gilt auch für Nitrate. 3. Die Natur des Säureradikals insofern, als es auf die Lsl. und den Anodenvorgang wirkt. 4. Die Leitf.: Möglichst hohe Leitf. ist erwünscht. Ebenso 5. möglichst hohe Stromdichte. 6. Die Anode darf nicht aufgelöst werden, und die Kathode darf keine Legierungen bilden.

In einer anderen Arbeit behandelt H. E. Patten die Abscheidung von Zink aus $ZnCl_2$, gelöst in Aceton[1], auf ähnliche Weise. Die Leitf. der Lsg. betrug $2{,}99 \cdot 10^{-2}$ bei 20,5°. Die vom Vf. gegebene Zeichnung der Zers-spannung zeigt, daß der Reststrom der Spannung proportional steigt. Die Zers-spannung ist 2,14 Volt, nach der Elektrolyse mit 0,0006 Amp./qcm betrug die Polarisationsspannung 1,27 Volt (die Oberfläche war 3 qcm, die Stromstärke also 0,0018). Gas wurde nicht entw. An der Pt-Anode bildete sich Chloroform, Chloraceton oder andere Alkylchloride, auf der Kathode ein schöner Zn-Niederschlag. Mit 0,002 Amp./qcm scheidet sich Zn gut ab, doch ist die Stromausbeute schlecht, mit 0,04 Amp. wächst das Zn an den Elektrodenecken aus. Das Zn enthält 0,8 bis 1 % Kohlenstoff. Elektrolysiert man die Lsg. zwischen Zn-Elektroden, so ist Spannung und Stromstärke durchaus proportional, bis zu 0,004 Amp./qcm. Es zeigte sich, daß nach Ausfällung des Chlorids das Aceton unverändert geblieben war, daß also hier der Anodenvorgang nur in der Zn-Auflsg. bestand.

W. A. Plotnikow[2] hat früher die Leitf. von $AlBr_3$-Lsgg. in Äthylbromid gemessen und dabei gefunden, daß das Aluminium sich kathodisch abscheidet. H. E. Patten[3] bestätigt dieses. Er erhielt für die Leitf. denselben Wert, wie Plotnikow, und nahm die Zers-spannungskurven mit platinierten und glatten Pt-Elektroden sowie mit Al-Elektroden auf. Al hat in einer Lsg. von 40,95 Gewichtsprozz. $AlBr_3$ in Äthylbromid ein Einzelpotential von 1,1 Volt, und die Zers-spannung beträgt 2,3 Volt. Eine Stromdichte von 0,0023 Amp./qcm genügt, um die Absch. des Al zu erzwingen, was bei verd. Lsgg. aber nicht gelingt. Auf der Al-Kathode bildet sich leicht ein Überzug und die Elektrode hat dann gegen Pt eine EMK von 2,235 Volt, während eine reine Al-Elektrode 0,632 Volt in der-

1) J. Physic. Chem. 8. 483 bis 487.

2) J. russ. phys. Chem. soc. 1902. 466; Jahrb. 9.

3) Trans. Am. Elch. Soc. 6. 9 bis 12; Elch. Ind. 2. 413; J. Physic. Chem. 8. 548 bis 565.

selben Lsg. hat. Ebenso gibt Mg 2,227 Volt, so daß, wenn man das Potential des Br = — 1,2 abzieht, das Einzelpotential des Mg + 1,08 ist. Äthylbromid sei eine Ausnahme von der Nernst-Thomsonschen Regel, da es mit der DC = 8,9 gut leitende Lsgg. gebe. Das Al löst sich ohne Strom leicht in der oben genannten Lsg. unter Gasentw. Das Gas ist meistens C_4H_{10}. Eine technische Al-Darst. auf diesem Wege ist aussichtslos, schon weil das Brom von der Anode her diffundiert und das Al wieder zur Auflsg. bringt.

In seiner auf S. 433 referierten Arbeit[1] hat Siemens aus einer konzentrierten LiCl-Acetonlösung mit 10 bis 12 Volt metallisches Lithium als schwarzen Niederschlag gewonnen. Gleichzeitig entsteht an der Kathode Pinakon. An der Anode wird das Aceton chloriert, wobei nach der Formel

$$CH_3COCH_3 + Cl_2 = CH_3COCH_2Cl + HCl$$

HCl entsteht, d. h. die Lsg. sauer wird. Bei 8,5 Volt erhält man einen metallischen blanken grauen Li-Überzug, unter 8 Volt keine Li-Absch.. Aus Chloriden und Nitraten des K und Na erhält man mit 14 Volt kein Metall, wohl aber mit 72 Volt und 0,5 Amp./qdm. Durch Eiskühlung wird die H_2-Entw. hintangehalten. Eine Lsg. von KOH in Aceton gibt ebenfalls metallisches K. Wasserfreies $CaCl_2$ in Aceton gibt mit 72 Volt und 0,1 Amp./qdm bei Eiskühlung platinweißes Ca, $SrCl_2$-Lsg. bleigraues Sr. $BaCl_2$ ist in Aceton wenig lsl. Mit 220 Volt erhält man einen hauchdünnen Niederschlag. Mg, Be und Al waren aus Aceton nicht zu erhalten. Die Alkalimetalle scheiden sich zusammen mit Ag als Legierungen aus, nicht aber die Erdalkalimetalle.

Elektrolyse in geschmolzenen Salzen. — R. Lorenz[2] gibt eine kurze allgemeine Übersicht über die unter seiner Leitung entstandenen Arbeiten über die Elektrolyse geschmolzener Salze, die unseren Lesern aus den früheren Jahrgängen bekannt sind.

E. Wedekind[3] berichtet, daß er durch Schmelzflußelektrolyse von Zirkonkaliumfluorid in einem Nickeltiegel, der als Anode diente, amorphes Zirkonium erhalten habe, das sich aber von der Schmelze nicht völlig trennen ließ. Kristallisierte Zr-Al-Legierung erhält man durch Zusammenschmelzen des Tiegelinhaltes mit Al in einem elektrisch erwärmten Magnesiatiegel.

---

1) Z. anorg. Chem. **41**. 270 bis 275.
2) Elch. Ind. **2**. 412 bis 413; Trans. Am. Elch. Soc. **6**. 160 bis 186.
3) Z. Elch. **10**. 331 bis 334.

W. Muthmann und K. Kraft[1] haben Cer und Lanthan, sowie die Verbb. dieser Metalle mit H und N hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Das Cer wurde nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren[2] in dem durch Wechselstrom geheizten Ofen dargestellt durch Elektrolyse einer Mischung von 1 kg reinem $CeCl_3$ mit 300 g $BaCl_2$, welch letzteres während der Elektrolyse allmählich eingetragen wird. Mit 100 Amp. und 10 bis 15 Volt erhält man leicht in 5 bis 6 Stunden 250 bis 270 g Cer. Lanthan wird ebenso dargestellt, doch muß das sehr hygroskopische Metall sorgfältig vor Wasser geschützt werden. Wegen des höheren Schmelzpunktes erhält man das Lanthan nicht in einem Regulus, wie das Cer, sondern in kleineren Klumpen, die dann unter $BaCl_2$ zusammengeschmolzen werden. Die Ausbeute ist weniger gut als beim Cer. Beide Metalle verbinden sich in der Wärme mit H und N leicht zu Hydriden und Nitriden, die Vff. genauer untersuchten.

In einer späteren Arbeit über die Metalle der Cergruppe gelang es W. Muthmann, Weiß und H. Beck[3] mit vergrößerten Appp. mit 120 Amp. in 5 Std. bis 750 g Cerium zu erhalten und zwar ohne Zusatz eines anderen Chlorides. Zur Darst. von Neodym muß die Stromstärke sehr erhöht werden, bis 100 Amp. in einem kleinen, 40 ccm fassenden Tiegel. Vff. erhielten Reguli von 50 bis 60 g. Ebenso bei Praseodym. Hier steigt aber leicht, wohl infolge von Zers. des stets vorhandenen Oxychlorides, schwerschmelzbares Praseodymdioxyd an die Oberfläche, und stört die Elektrolyse. Man darf mit der Stromstärke nicht über 70 Amp. heraufgehen. Samarium läßt sich wegen des hohen Schmelzpunktes (gegen 1400°) am schwersten gewinnen. Reines Samariumchlorid wird mit 50 Amp. mit $^1/_3$ seines Gewichtes $BaCl_2$ umgeschmolzen, und mit einer sehr kleinen Kohlenkathode mit 100 Amp. elektrolysiert. Es scheidet sich in einer dünnen Lage bis 0,5 cm Dicke auf der Kohle ab, läßt sich aber nachher nicht zusammenschmelzen. Folgendes sind einige Konstt. und Eigenschaften der Metalle: Die Härteskala ist: Pb, Sn, Ce, La, Zn, Nd, Pr, Sa;

	Ce	La	Nd	Pr	Sa
Spez. Gewicht . .	7,0424	6,1545	6,9503	6,4754	7,7—7,8
Atomvol.	19,917	22,547	21,709	20,765	19,36
Schmelzpunkte . .	623	810	840	940°C	—
Verbrennungswärme	1603	1602	1506	1477 Cal.	—

1) Lieb. Ann. **325**. 261 bis 291 (1902).
2) Ib. **320**. 231; Jahrb. **9**. 521.
3) Lieb. Ann. **331**. 1 bis 63.

Vff. beschreiben noch eine Anzahl von Legierungen. Zum Schluß polemisiert W. Muthmann gegen die Angaben eines Patentes von R. Escales[1], der nach einem ähnlichen Verfahren La, Di, Ce, Th, Ti, Zn hergestellt haben will, insbesondere das Cer vorher fraktioniert aus der Chloridmischung herauselektrolysieren will. Das ist aber wegen der kleinen Unterschiede der Zerspannungen unmöglich. Dieselben sind ungefähr

$CeCl_3 = 2{,}46$, $LaCl_3 = 2{,}40$, $NdCl_3 = 2{,}25$, $PrCl_3 = 2{,}26$ Volt.

Auch andere Irrtümer des Patentes bespricht Vf.

Oswald Aichel[2] hat durch Elektrolyse der Chloride der gemischten Erden, wie sie aus der Thornitrat-Herst. zurückbleiben, ein „Mischmetall" gewonnen, das er zur Reduktion von Metalloxyden benutzte. Das Metall wird auf der Drehbank zu Spänen zerkleinert, mit dem Oxyd gemischt und das Gemisch angezündet. Vf. gewann die reinen Metalle: Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W (W aber nicht geschmolzen), V, Nb, Ta (Ta nicht geschmolzen), U, B und Si (Si in Pulverform), Pb, Sn, Zn, Ti (Ti in Form von Legierungen mit Ceritmetall).

Joseph H. Goodwin[3] hat elektrolytisches Calcium nach einer der Ruffschen[4] ähnlichen Methode dargestellt, in einem Ofen, ähnlich demjenigen von Borchers und Stockem.[5] Ein Hohlzylinder aus Achesongraphit hat einen Boden von Eisenblech, das durch Wasser gekühlt wird, und enthält die $CaCl_2$-Schmelze, die also auf dem Boden fest ist. Die Graphitwände bilden die Anode; als Kathode dient ein Kohlestab, der die Schmelze gerade berührt und während der Elektrolyse hochgezogen wird, so daß sich eine Calciumstange bildet.[5] Spannung 14 bis 20 Volt, Strom 100 bis 180 Amp., Stromausbeute 23 bis 40%. Das Metall enthält 91,3% Ca, ca. 5% O, 1,3% Cl, etwas Li, Fe, Al und Mg. Spez. Gewicht 1,54, spez. Wid. 3,43 Mikrohm pro cm^3 (zwischen Al und Mg liegend).

Rathenau[6] (Über Calciumdarstellung) zeigte vor der Bunsen-Gesellschaft Calciumstangen, die durch $CaCl_2$-Elektrolyse gewonnen waren, indem die Kohlekathode die Schmelze nur eben berührte und langsam hochgehoben wurde. Zusatz von Flußspat ist nicht immer erforderlich. — W. Muthmann[7] teilt mit, daß man das

1) D. R.-Pat. Nr. 145820 (1903).
2) Diss. München 1904.
3) Proc. Am. Philos. Soc. **43**. 381 bis 392.
4) Jahrb. **9**. 514.
5) Ib. **9**. 507, 510, 515.
6) Vgl. Rathenau, Z. Elch. **10**. 508 bis 509.
7) Ib. **10**. 509.

Verfahren als Vorlesungsversuch benutzen kann. Kupferner Ofen von ca. 200 ccm Inhalt, Kathode Eisenstift, der die Schmelze eben berührt und hochgezogen wird, Elektrolyt $^2/_3$ $CaCl_2$ und $^1/_3$ CaF_2.

Eine andere Anordnung für die elektrolytische Calciumdarstellung, in der die Kathode von unten in die Schmelze eintritt, beschreibt Goodwin an anderer Stelle.[1] Der Ofen hat als Unterlage einen Kupferkessel, der von Wasser gekühlt ist. Aus demselben heraus ragt die Eisenkathode nach oben. Als Anode dient die Wand des ganzen aus einem Kohlenring bestehenden Ofens, von der Unterlage durch Asbest isoliert. Auf dem Boden wird wasserfreier Kalk eingestampft, der Ofen mit $CaCl_2$ gefüllt und bei 950° elektrolysiert. Die Calciumkugeln, die an die Oberfläche steigen, werden abgeschöpft. Das gewonnene Calcium enthält 94,8 % Ca, 4,16 % Mg, 1,03 % Fe.

Eine theoretisch in vieler Beziehung hochinteressante Arbeit, die ein vollkommen neues elch. Gebiet anschneidet, haben F. Haber und St. Tolloczko über die Reduktion der gebundenen festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen veröffentlicht.[2] Über die elektrolytische Leitf. fester Stoffe ist schon mehreres bekannt, Elektrolyse solcher Stoffe ist aber nur selten beobachtet worden. Bekannt ist der Versuch von Davy über die Elektrolyse festen Ätznatrons. Vff. machten den Versuch nach und fanden, daß, wenn sie die Temp. langsam steigen ließen, bei 240° unter einer Spannung von 11 Volt noch keine merkbare Stromstärke eintritt. Wenn man dagegen von hohen Tempp. ausgeht, d. h. das geschmolzene Salz sich unter Strom abkühlen läßt, so kann man bei 200° mit 5 Volt 1 Ampere hindurch bekommen. Die Ursache ist, daß infolge des Stromdurchgangs während der Abkühlung in der Masse flüssige Gänge bleiben, was natürlich nicht der Fall ist, wenn man von der vollkommen erkalteten Schmelze ausgeht. Es gelang den Vff. so, Natriummetall in einer Stromausbeute von 40 bis 46 % zu gewinnen. Man hat es hier aber de facto nicht mit einem festen Elektrolyten zu tun. — Vff. operierten weiter mit Chlorbaryum, das bei 1000° vollkommen geschmolzen ist und bei 550 bis 600° gut leitet. Als positiver Pol diente ein Ni-Tiegel, der sich mit gelben Kriställchen von wasserfreiem $NiCl_2$ bedeckt. Vff. setzten $BaCO_3$ beim Schmelzen zu und erhielten eine dentritenförmige

1) J. Am. chem. Soc. 25. 873 bis 876.

2) Z. anorg. Chem. 41. 407 bis 441.

kathodische Absch. von reinem Kohlenstoff, welcher nach der Formel: $BaCO_3 + 4Na = BaO + C + 2Na_2O$ entstanden sein muß. In einem Falle betrug die Stromausbeute an C über 99 % (Äqu.-gewicht = 3), meist aber um 80 % herum. Daß die Graphitelektrode nicht etwa Ursache der Kohlenstoffdentriten sei, ergibt sich außer aus andern Gründen auch aus einem Versuch mit Pt-Kathode, wobei 92 % C entsprechend dem Faradayschen Gesetz erhalten wurden. Die Elektrolysierspannung betrug bei 550° 10 Volt, Stromstärke zirka 40 Ampere, Polarisation gleich nach Stromöffnung fast 3 Volt, darauf Abfall bis zu dem Werte zirka 2 Volt, der dann eine Zeitlang konstant blieb. Vff. versuchten dann reines mit Gasfeuerung geschmolzenes $BaCl_2$ und erhielten ebenfalls Kohlenstoff. Dieser rührt daher, daß $BaCl_2$ mit den Rauchgasen nach der Formel:

$$BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2 - 11850 \text{ cal.}$$

reagiert. Die analoge Rk.

$$CaCl_2 + CO_2 + O = CaCO_3 + Cl_2 + 1550 \text{ cal.}$$

geht noch leichter, weil sie mit Wärmeentbindung stattfindet. Aber auch mit NaCl ist die Rk. zu erreichen, aber schwieriger, denn hier beträgt die Wärmetönung – 22650. Diese Sodabildung aus Kochsalz und Rauchgasen ist jedenfalls chemisch von großem Interesse.

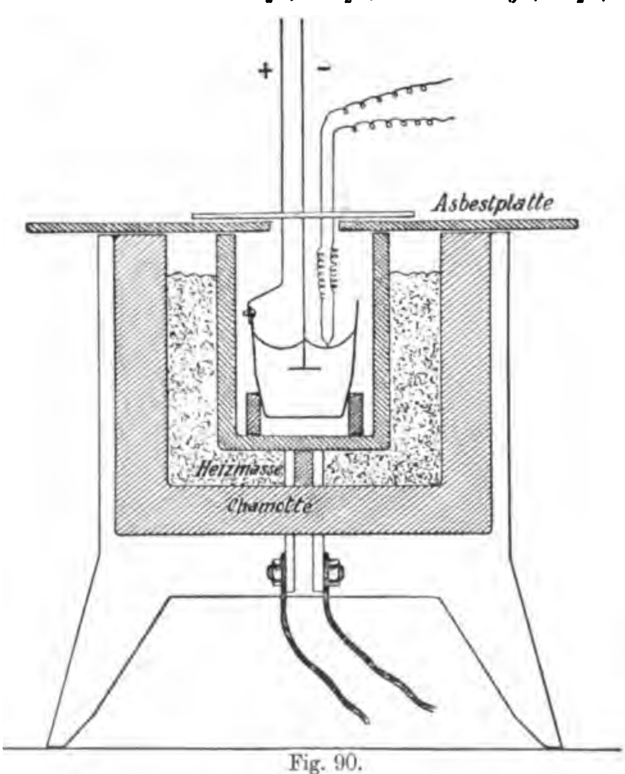


Fig. 90.

Nun wurde $BaCl_2$ im elektrisch geheizten Ofen geschmolzen und elektrolysiert, um die Rauchgase zu vermeiden. Die Anordnung des Versuchs sieht man aus der Fig. 90. Als Ofen diente ein „Kryptolofen“, oben tauchte ein Thermoelement ein. Um Sauerstoff fern zu halten, wurde Stickstoff übergeleitet. Bei 600°

mit 11 Volt wurde eine kathodische Reduktion von 94,8 % Stromausbeute erhalten, gemessen durch den von der Schmelze unter Wasser entstehenden H_2. Wie die folgenden Betrachtungen zeigen, ist es zwar ein reduziertes $BaCl_2$, nicht aber Baryum.

Die Potentiale der versch. möglichen Rkk. lassen sich, weil man es hier mit festen Stoffen zu tun hat, nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung berechnen. Fände die Depolarisationsrk. nach der Formel

$$Ba + NiCl_2 = BaCl_2 + Ni + 122400 \text{ cal.} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

statt, so müßte die Polarisation 2,65 Volt betragen. Vff. fanden gleich nach Stromunterbrechung 2,86 Volt, aber der Abfall der Polarisation erfolgt bei 600° so schnell, daß die wirkliche Polarisation erheblich höher sein wird. Auf 1,93 bis 1,97 Volt sinkt die Polarisation schnell, ohne daß 2,65 Volt dabei einen ausgezeichneten Wert zeigt. Erst von 1,9 Volt ab sinkt die Polarisation so langsam, daß man bei 1,9 Volt eine umkehrbare Rk. annehmen kann. Nimmt man an, daß 1,9 Volt der Rk.

$$2\,BaCl + NiCl_2 = 2\,BaCl_2 + Ni \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

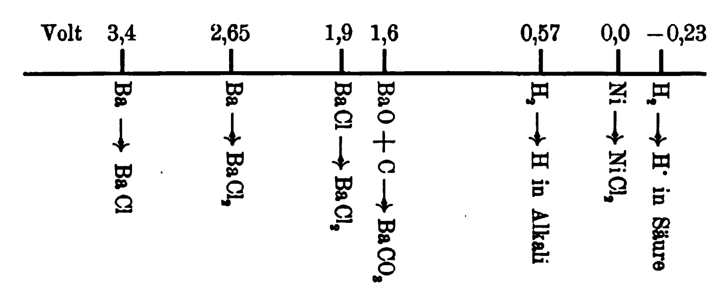
zugehört, so ergibt sich daraus die Wärmetönung dieser Rk. zu + 87800 cal., und daraus für die Rkk.

$$Ba + Cl = BaCl + 115800 \text{ cal.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$BaCl + Cl = BaCl_2 + 81200 \text{ cal.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$Ba + BaCl_2 = 2\,BaCl + 34600 \text{ cal.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Das entspricht sehr gut chem. Erwägungen; Ba und $BaCl_2$ reagiert danach mit 0,7 Volt; BaCl muß also so unedel sein, daß es auch aus alkalischer Lsg. H_2 entwickelt, was der Fall ist, denn sonst hätte man es gelegentlich in wäss. Lsg. finden müssen. Die hier vorkommenden Potentiale sind:



Der Wert 3,4 für die Gleichung $2\,Ba + NiCl_2 = 2\,BaCl + Ni$ folgt aus der Wärmetönung $2 \times 115800 - 74700$, die Bildungswärme des $NiCl_2 = 74700$ gesetzt. Auch ergibt er sich aus dem Kreisprozeß,

wenn man einmal von Ba direkt, das andere Mal über $BaCl_2$ zu BaCl übergeht, wobei die Arbeitsaufwendungen gleich sein müssen:

$$Ba + 3{,}4 \cdot F \rightleftarrows Ba^{\cdot}$$

$$\times 2{,}65 \cdot F \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 1{,}9 \cdot F \times$$

Die im Anfang nach Stromunterbrechung beobachtete Polarisation > 3 Volt ist also die der Rk.

$$Ba + NiCl_2 = 2\,BaCl + Ni,$$

d. h. es entsteht aus dem abgeschiedenen Ba das BaCl mit einer EMK von 3,4 Volt. Sowie Ba vollkommen verschwunden ist, tritt die Rk.

$$2\,BaCl + NiCl_2 = 2\,BaCl_2 + Ni$$

mit 1,9 Volt in Tätigkeit. Um den Wert 3,4 Volt zu messen, genügt nicht die erreichbare Meßschnelligkeit. Vf. haben deswegen, um die Rk. zu verlangsamen, die Schmelze während des Stromflusses auf 280° abkühlen lassen, und erhielten den Wert 3,26 Volt, der sich fast eine Minute hielt. Worauf der Unterschied gegen die berechneten 3,4 Volt zurückzuführen ist, soll später untersucht werden. — Fügt man dem $BaCl_2$ Karbonat zu, so erhält man ebenfalls die Werte 3,26 und 1,9, bei weiterem Sinken macht aber die Polarisation noch einmal bei 1,5 bis 1,6 Volt Halt. — Vf. schließen hieran Messungen fester Daniell-Ketten. Vgl. nächstes Jahrbuch.

Als Ergänzung zu der Veröffentlichung über Calciumdarstellung[1] von Borchers und Stockem teilt L. Stockem folgendes über Alkali- und Erdalkalimetalle und ihre geschmolzenen Halogensalze mit:[2] Es ist mehrfach behauptet worden, daß sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem NaCl ein Doppelsalz Na_2Cl bildet. Vf. schmolz deshalb Na mit NaCl zusammen. Es ergab sich aber kein Anhalt für die Bildung einer solchen Verbindung. Allerdings findet man nach dem Abkühlen in der Schmelze fein verteiltes Na, auch entw. die Schmelze bis zum letzten Stückchen bei der Auflösung im Wasser H_2, doch sind die Kristalle der Schmelze dieselben wie die des reinen NaCl, und die eingeschlossene Menge Na ist viel geringer, als der Verb. Na_2Cl entspricht. Es ist möglich, daß sich bei höheren Tempp. Na_2Cl bildet und in NaCl aufgelöst

1) Jahrb. **10.** 657. 2) Metallurgie **1.** 20 bis 26.

wird, beim Abkühlen aber wieder zerfällt. Wegen der großen Elektroaffinität des Na ist auch ein solches Komplexsalz, wie man es beim Ag kennt, wahrscheinlich nicht sehr stabil. Wenn sich bei höherer Temp. ein solches Komplexsalz bildete, so würde das auf eine Verringerung der Elektroaffinität mit steigender Temp. hindeuten. Interessant ist, daß sich das chem. Potential von Ca und Na bei wachsender Temp. zu kreuzen scheint.[1] Calcium löst sich in $CaCl_2$ leicht auf zu einem rot bis violett gefärbten Calciumchlorür. Die Kristalle sind vollkommen homogen, durchsichtig und pleochroitisch. Sie gehören dem monoklinen System an, sind also anders als diejenigen des reinen $CaCl_2$. Man muß also bei der Darst. des Ca keine zu hohen Temp. nehmen. Der Schmelzpunkt des Strontium liegt zwischen 570 und 660°. Bei der Auflsg. von Ba in $BaCl_2$ bildet sich ein braunes Subchlorid BaCl. (Vgl. das vorige Referat.)

H. Moissan[2] beschreibt in einer Veröffentlichung über eine neue Methode zur Darstellung von Calciumcarbid die altbekannte Tatsache, daß bei der Elektrolyse von geschmolzenem $CaCl_2$ mit einer Kohlenkathode an dieser ein Gemisch von Calcium und Carbid entsteht. Er benutzte zu seinen Versuchen sowohl $CaCl_2$, wie auch eine Mischung von $CaCl_2$ und CaF_2, in welch letzterer das CaC_2 schon bei 650° entsteht, und zwar, wie Vf. meint, infolge einer sekundären Rk. — L. M. Bullier[3] erklärt in einer gleichnamigen Notiz[3], daß er die Bildung von CaC_2 durch Elektrolyse geschmolzener Chloride mit Kohle-Elektroden bereits vor der Veröffentlichung von Moissan beschrieben hat. — H. Moissan[4] erwidert, daß seine Versuche von denen Bulliers versch. seien.

Physikalisch-chemische und elektrochemische analytische Methoden.

Allgemeines über elektrochemische Analyse. — Ein System der qualitativen Analyse, das fast alle bekannten Elemente einschließt, beschreibt A. A. Noyes. Der erste Teil ist bereits im vorigen Jahrbuch (S. 500) erwähnt. Der uns vorliegende zweite Teil behandelt die Wolframgruppe.[5]

Johannes Schröder bespricht in einem Vortrage Aufgaben und Ziele der analytischen Chemie[6] nach einem geschichtlichen

1) Vgl. darüber Danneel und Stockem, Z. Elch. **11**. 209; ref. im nächsten Jahrbuch. 2) C. r. **138**. 661 bis 663; Acet. in Wiss. u. Ind. **7**. 153 bis 154.
3) C. r. **138**. 904 bis 905; Acet. in Wiss. u. Ind. **7**. 169.
4) C. r. **138**. 1194 bis 1196; Acet. in Wiss. u. Ind. **7**. 170.
5) Technol. Quaterl. **17**. 214 bis 257. 6) Probevorlesung Gießen 1904.

Überblick die Bedeutung der physik. Chemie für die analytische Wissenschaft.

David H. Browne[1] beschreibt die Schaltung, die die Northern Engineering Co. anwendet, um die Lichtleitung zu Massenanalysen, besonders Trennung von Kupfer und Nickel, benutzen zu können.

A. Hollard wiederholt[2] seine bereits im vorigen Jahre[3] erschienene Arbeit über die Anwendung der elektrochemischen Theorien auf die Metalltrennung.

Von großer technischer Wichtigkeit ist die Untersuchung von Gläsern in bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Fll. F. Haber und H. Schwenke besprechen in einer Arbeit Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases[4] zunächst kritisch die bisher in der Wissenschaft und Technik gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, und kommen zu dem Resultat, daß dieselben entweder durch ihre Kompliziertheit sich für den stetigen Gebrauch in der Technik nicht eignen, oder die Haltbarkeit des Glases unter anderen Bedingungen bestimmen, als die sind, die in der täglichen Praxis vorkommen, nämlich Zimmertemp., längeres Stehen der Getränke in den Flaschen, Einfluß häufigerer Füllung usw. Vff. untersuchten Bierflaschen, Champagnerflaschen, Jenaer und Thüringer Kolben zunächst sehr genau durch chem. Analyse in bezug auf Angreifbarkeit, und verglichen damit die Resultate einer von ihnen ausgearbeiteten Leitfmethode. Der App. ist aus Fig. 91 zu ersehen. Ein Glasrohr ent-

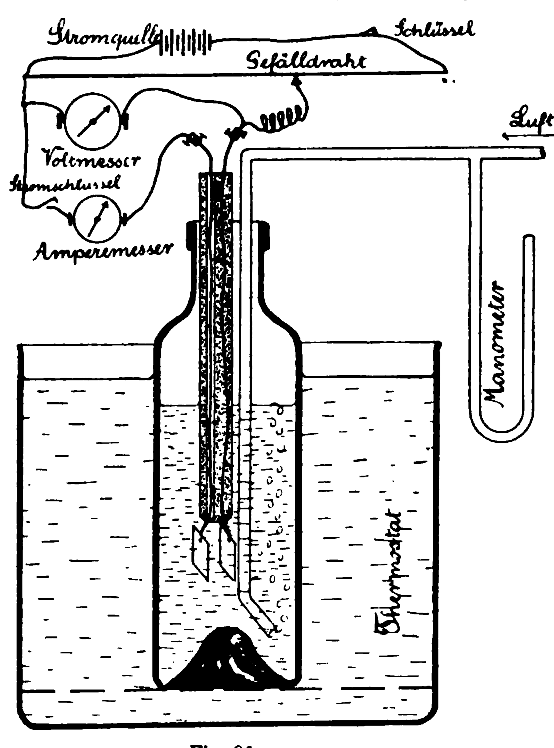


Fig. 91.

1) Elch. Ind. 2. 14 bis 15.
2) El. Rev. 44. 327 bis 330.
3) Jahrb. 10. 479.
4) Z. Elch. 10. 143 bis 156.

hält einen Pt-Draht nebst einem zweiten dünneren Glasrohr, in dem sich der andere Pt-Draht befindet, und ist im übrigen mit Kolophonium ausgegossen. Die unten befindlichen kleinen Pt-Elektroden sind nicht platiniert, um Hinüberschleppen von Fl. aus einer Flasche in die andere zu erschweren. Die Fl. in der zu untersuchenden Flasche wird durch Einblasen von CO_2-freier Luft gerührt. Vff. benutzten nicht die Wechselstrommethode, sondern bestimmten die Stromstärke J bei mehreren Spannungen, die sich durch einen Gefälldraht variieren ließen (vgl. Fig. 91), eliminierten die Polarisation P aus den erhaltenen Gleichungen EMK $= P + J \cdot W$, und berechneten aus dem Wid. W die Leitf. des Wassers zu versch. Zeiten nach der Füllung der Flasche. Um bei der versch. Oberfläche auf gleiche Verhältnisse bei den versch. Füllungen zu kommen, wurde aus der stündlich gemessenen spez. Leitf. K' des Wassers (nach Abzug der Leitf. K_a des H_2O vor der Füllung) diejenige spez. Leitf. K_1 berechnet, die das Wasser haben würde, wenn auf 1 qcm Oberfläche 1 ccm Wasser käme, nach der Formel

$$K_1 = (K' - K_a) \frac{\text{Vol. (in ccm)}}{\text{Oberfl. (in qcm)}} + K_a.$$

Ist t die Einwirkungsdauer in Stunden und $K = K_1 - K_a$, so ist $\frac{K}{t}$ ein Maß der Lsg-gschw. des Glases. Die Versuche ergaben die Tatsache, daß dieser Faktor K/t im wesentlichen konst. und ein für die betreffende Glassorte charakteristisches Kriterium ist. Er ist abhängig von der chem. Zus. des Glases und auch abhängig von dessen Vorbehandlung, denn er sinkt in den allermeisten Fällen beim zweiten Wasseraufguß. Die Versuche lehren, daß die mittlere Lsg-gschw. des Glases K/t in den einzelnen Versuchen nahezu konst. ist, aber sprungweise kleiner wird, wenn man das Glas mit frischem Wasser beschickt, ferner, daß die mittlere Lsg-gschw. K/t bei versch. Glassorten versch. Werte hat. Die Konstanz von K/t ist angesichts des Umstandes überraschend, daß der Vorgang des Angriffs durch die in Lsg. gehenden Stoffe beschleunigt wird, die Rk. also autokatalytisch ist. — Die Leitf-messung des Wassers gibt, wenn man sie mit derjenigen erprobter Flaschen vergleicht, ein gutes Kriterium für die Qualität des Glases. Bemerkenswert ist ferner, daß oft gewöhnliches grünes Bierflaschenglas besser ist als das beste chem. Glas.

Eine von G. Bodländer erdachte und ausprobierte Methode der elektrometrischen Kohlensäurebestimmung[1] beruht auf

1) Vortrag vor der Breslauer Versammlung deutscher Naturf. u. Ärzte; Ref. von Lucas, Z. Elch. **11**. 185.

der elektrometrischen Messung der $H^{\cdot}$-Konz., die eine wäss. Lsg. durch einen CO_2-Strom erhält. Leitet man ein CO_2 enthaltendes Gasgemisch durch Wasser, so nimmt dieses eine dem Partialdruck der CO_2 entsprechende Menge des Gases auf. Die gelöste CO_2 ist zum kleinen Teil in die Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3' diss. und es gilt die Beziehung

$$[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3'] = 12{,}6 \cdot 10^{-9} [CO_2],$$

wo $[H^{\cdot}]$ und $[HCO_3']$ die Konzz. in Mol/Liter bedeuten und $[CO_2]$ den Partialdruck. Ist die wäss. Lsg. stark sauer, so wird durch die $H^{\cdot}$-Ionen, die von der CO_2 geliefert sind und deren Menge sehr klein ist, deren Konz. kaum geändert. Ist die Lsg. neutral, so entstehen gleich viel $H^{\cdot}$- und HCO_3'-Ionen. Dann ist $[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3'] = [H^{\cdot}]^2$, also die $H^{\cdot}$-Konz. proportional der Wurzel aus dem Partialdruck der CO_2. Am empfindlichsten ist die $H^{\cdot}$-Konz. für Änderung des Druckes der CO_2, wenn die Lsg. kein Mono-, sondern nur Bikarbonat enthält, dessen Konz. durch die CO_2-Aufnahme nicht verändert wird. Dann ist $[HCO_3']$ praktisch konst. und $[H^{\cdot}]$ proportional $[CO_2]$, und man kann den CO_2-Druck aus der $H^{\cdot}$-Konz. bestimmen. Die Messung der Azidität erfolgt sehr genau durch EMK-Messungen. Die EMK einer Kette, z. B. $Zn \mid ZnSO_4 \mid H_2SO_4 \mid Pt_{H_2}$, hängt u. a. von der Konz. des $H^{\cdot}$ ab, sie steigt nach der Nernstschen Formel um $0{,}058 \log p$ Volt, wenn die Konz. des $H^{\cdot}$ von 1 auf p steigt. Führt man an der platinierten Pt-Elektrode O_2 vorbei, benutzt also statt der Wasserstoff- (Pt_{H_2}) eine Sauerstoff-Elektrode (Pt_{O_2}), so wird das Element depolarisiert, die Absch. von H_2 verhindert. Auch dann besteht die gleiche Abhängigkeit der EMK von dem Gehalte der Lsg. an $H^{\cdot}$. Leitet man durch die Lsg. einen Gasstrom von O_2 und CO_2, so wird sich die EMK entsprechend dem Gehalte des Gasstromes an CO_2 ändern, da dieser Gehalt die Konz. des $H^{\cdot}$ bestimmt. Um nach diesem Prinzip den Partialdruck der CO_2 messen zu können, wurde folgende Kombination benutzt:

$$Ag \mid AgCl \mid KCl + KHCO_3 + K_2SO_4 \mid Pt_{O_2};$$

dieselbe Lsg. umspült also beide Pole. Entsprechend der Rk.

$$4Ag + 4KCl + 4CO_2 + 2H_2O + O_2 = 4AgCl + 4KHCO_3$$

hängt die Energie des in dieser Kette sich abspielenden Prozesses und die EMK des Elementes von der Konz. der Lsg. an KCl und $KHCO_3$ und von dem Gehalte des Gasgemisches an O_2 und CO_2 ab. Wird reiner, CO_2-freier O_2 durch die Lsg. geschickt, so würde zunächst alles Bikarbonat in Karbonat, und schließlich alles Karbonat in Ätzkali verwandelt werden. Die EMK des Elementes würde dabei

schließlich 0,1 Volt betragen. Enthält der Gasstrom nur eine kleine Menge CO_2, so ist die $H^{\cdot}$-Konz. und damit die EMK weit höher. Leitet man etwa atmosphärische Luft, deren CO_2-Gehalt etwa 0,03 % beträgt, durch das Element, so ist die EMK 0,268 Volt. Je kleiner der CO_2-Gehalt ist, um so empfindlicher ist die EMK gegen eine Änderung seines Wertes, und um so geeigneter diese Methode. Bemerkt sei, daß das Element auch auf den O_2-Gehalt des durchgeleiteten Gasstromes reagiert, wie sich leicht aus der Theorie ergibt. Während jedoch bei einer Vermehrung des CO_2-Gehaltes auf das Doppelte die EMK um 17 Millivolt steigt, steigt sie nur um 4,3 Millivolt, wenn man den O_2-Gehalt verdoppelt. Untersucht man Verbrennungsgase, so entspricht einer Zunahme des CO_2-Gehaltes eine bestimmte Abnahme des O_2-Gehaltes, deren Wirkung auf die EMK sich leicht berechnen läßt. Zur praktischen Ausführung der Messung wird das zu untersuchende Gas zunächst durch eine mit verd. H_2SO_4 und Braunstein beschickte Wasserflasche geschickt, um SO_2 zurückzuhalten, sodann in das Element, wobei man das Gas etwa 10 Min. einwirken läßt, damit die EMK genau dem CO_2-Gehalt entspricht. Die Skala des zu verwendenden Galvanometers kann so eingerichtet werden, daß der Gehalt des Gases an CO_2 direkt abgelesen werden kann. Zur Vereinfachung der Messung ist das Element hinter ein Weston-Element geschaltet, und beide zusammen gegen ein Clark-Element. Dadurch wird erreicht, daß die EMK nahezu Null wird, wenn der CO_2-Gehalt 10 % beträgt, und steigt, wenn er sinkt. Der App. wird von Keiser & Schmidt in Berlin geliefert, er kann Verwendung finden zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes in Verbrennungsgasen, sowie wegen der besonderen Empfindlichkeit der elektrometrischen Methode bei kleinen CO_2-Gehalten für meteorologische und hygienische Zwecke. Ferner können Grubengas enthaltende Wetter untersucht werden, indem man sie von CO_2 durch ein Absorptionsmittel befreit und dann über glühendes CuO leitet, wodurch das CH_4 in die gleiche Menge CO_2 verwandelt wird.

Metallabscheidung.[1] — Die elektrolytische Analyse von Gold ist nach den Versuchen von F. M. Perkin und W. C. Preeble[2] mit der gewöhnlichen Doppelcyanidmethode im Gegensatz zu Classens Ansicht auch bei heißen Lsgg. zu zeitraubend. Es wurden Lsgg. in $Na_2S_2O_3$, KCN, Na_2S, KSCN und NH_4SCN in bezug auf ihre Vor-

1) Die Metallabsch. mittels rotierender Elektroden bildet ein eignes Kapitel. S. 515.

2) Far. Soc.; Elch. a. Metall. 2. 643; Chem. N. **90**. 307; Elch. Z. **11**. 69 bis 73.

teile verglichen. Die erstgenannte gab schlechte Resultate, die anderen gaben sämtlich genaue Resultate, und zwar die Rhodanide die besten, von ihnen wieder das NH_4-Salz bessere als das K-Salz. Mit 0,2 Amp./qcm war die Absch. von 0,05 bis 0,08 g Gold in 5 bis 6 Std. erledigt, mit 0,4 bis 0,5 Amp. genügten $1^1/_2$ bis 2 Std. Anwesenheit von etwas Persulfat erniedrigte die nötige Spannung. Zur Ablsg. des Goldes von der Platinschale sind Chlor- und Bromwasser geeignet, aber wirken zu langsam, Königswasser ist riskant; die Vff. empfehlen eine 2 proz. Lsg. von KCN, welche etwas H_2O_2 oder Persulfat enthält. In 1 bis 2 Min. ist das Gold dann abgelöst. Ferner wird eine geeignete Schalenelektrode für heiße Lsgg. beschrieben. Ein Lampendochtsyphon, der aus einem kleinen Reservoir hervorkommt, dient dazu, um das verdampfte Wasser zu ersetzen.

Über die elektroanalytische Abscheidung des Goldes beschreibt auch Sarah P. Miller einige Versuche.[1] In Cyanidlsg. bei 55 bis 65° erhielt sie mit 0,15 bis 0,3 Amp./qdm gute Resultate; Spannung 3 bis 4 Volt. Aber auch schon mit 1,8 Volt und 0,02 Amp. ließ sich in $2^1/_2$ Std. etwa 0,1 g Au quantitativ absch. Versuche in der Doppelcyanidlsg. zeigten, daß eine vollkommene Absch. mit 0,03 Amp. erst nach längerer Zeit erreichbar ist (über 2 Std.). Ferner wurden Trennungsversuche gemacht. Von Eisen ließ sich das Gold aus der Cyanidlsg. mit 2 bis 3 Volt trennen. Dagegen gelang eine Trennung des Goldes vom Cd und Ag nicht. Bei Ag scheidet sich entweder das Au nicht quantitativ aus, oder wenn man die quantitative Ausscheidung durch hohe Spannung erzwingen will, so fällt das Gold mit dem Ag aus; bei 1,6 Volt fällt Ag quantitativ aus, wenn es allein in Lsg. ist, Au dagegen nicht. Daß trotzdem eine Trennung nicht möglich ist, dürfte an der großen freien Energie der Legierungsbildung liegen. Ebenso wenig läßt sich Au vom Hg scheiden, wohl aus demselben Grunde. — Aus Phosphatlsg. erhielt Verfasserin mit folgenden Bedingungen gute Resultate: Die Lsg. enthielt so viel $AuCl_3$, daß 0,1286 g Au in Lsg. waren, dazu wurde gegeben: 20 ccm einer Na_2HPO_4-Lsg. ($D = 1{,}028$), 5 ccm H_3PO_4 ($D = 1{,}35$); Verd. auf 125 ccm, Temp. = 65°, Stromdichte = 0,07/qdm, 1 bis 2 Volt. Nach 1 bis $1^1/_2$ Std. Erhöhung der Stromdichte auf 0,12 Amp. und 2,5 Volt. Die Trennung des Goldes gelang in der Phosphatlsg. vom Cd, Fe, Zn, Co und Ni. — In Sulfidlsgg. läßt sich Au von As, Mo und W scheiden. Die Vorschriften zur einfachen Goldanalyse sind 150 ccm, enthaltend 0,1276 g Au und 15 ccm Natriumsulfidlsg. ($D = 1{,}19$),

1) Am. Chem. J. **26**. 1255 bis 1269; Diss. Pennsylvania-Universität.

Temp. 61°, Stromstärke 0,1 bis 0,2 Amp., 2,4 bis 3 Volt. — Eine Trennung des Au von Hg und Sn gelang überhaupt nicht.

Eine schnelle und bequeme Methode zur Elektroanalyse des Kupfers beschreiben Th. W. Richards und H. Bisbee.[1] Das Aussehen des Niederschlages ist bekanntlich abhängig von der Oberfläche der Kathode, der Konz. der Lsg. und der Art und Konz. anderer vorhandener Kationen. Da es hauptsächlich auf die Konz. in unmittelbarer Nähe der Kathode ankommt, so ist die Bewegung des Elektrolyten wesentlich. Vff. fanden, daß der Cu-Niederschlag am besten wird, wenn die Kathodenoberfläche möglichst groß und das Vol. der Lsg. möglichst klein gemacht wird. Sie bringen deshalb eine konz. (1 n.) $CuSO_4$-Lsg. zwischen zwei konzentrische Pt-Tiegel, die durch ein kleines Glasgestell auseinander gehalten sind und von welchen der innere zur Vermeidung des Auftriebs mit Wasser gefüllt ist. Der äußere bildet die Kathode. Um das Spritzen zu verhindern, wird reines Cerosin auf den Elektrolyten geschichtet. Die kathodische Stromdichte darf beim Beginn des Versuches nicht größer sein als 2 Amp./qdm, und entsprechend der Verarmung des Elektrolyten muß sie während des Versuches verringert werden. Es erwies sich am günstigsten, wenn mit etwa 1,8 Amp./qdm begonnen wurde und alle 10 Min. der Strom auf zwei Drittel des vorhergehenden Wertes erniedrigt wurde. Die zur Fällung nötige Zeit ist bei gleicher Kathodenfläche umgekehrt proportional der Konz. Die Versuche ergaben Zahlen 0,3416, 0,3418, 0,3415 und 0,3416 in etwas über einer Stunde. Die Übereinstimmung ist also gut.

F. Mollwo Perkin und W. C. Preeble[2] haben die Elektroanalyse von Nickel und Kobalt aus verschiedenen Lsgg. durchprobiert. Während Ni sich leicht in glänzender Form niederschlagen läßt, gelingt dies bei Co nach der bekannten Methode fast nie. Aus Natriumhypophosphit enthaltender Lsg. wird der Niederschlag des Co stets zu schwer infolge Mitabsch. von P, der Niederschlag nimmt bis zu 5% P auf; aus oxalat- und tartrathaltiger Lsg. wird er zu schwer durch Mitabsch. des C. Lsg. mit NH_3 und Borat gibt unsichere Resultate. Gute Resultate erhält man nach folgendem Rezept: 1 g Co-Salz in 50 ccm H_2O, 5 ccm 5proz. Phosphorsäure, dazu 25 ccm 10proz. NaH_2PO_4-Lsg., verd. auf 130 ccm, mit Drahtnetz elektrolysiert. Wenn Superoxyd erscheint, fügt man etwas Hydroxylaminsulfat oder -chlorid zu, wodurch das Superoxyd sofort ver-

1) J. Am. Chem. Soc. 26. 530 bis 536.

2) Far. Soc. vom 19. Dez. 1904, nach einem Fahnenabzug.

schwindet. Bei zu viel Phosphorsalz oder zu hoher Erwärmung fällt leicht ein phosphorsaures Doppelsalz aus. In 3 bis $3^1/_2$ Std. ist das Co ausgefällt. Merkwürdigerweise gibt dieselbe Methode für Ni schlechte Werte. Ni fällt unter anderem vorzüglich aus einer Lsg. mit Ammoniumborat und NH_3. Eine Trennung von Co und Ni gelang nicht.

Bei Gelegenheit einer Arbeit[1] über das Indium beschreibt A. Thiel die Elektroanalyse dieses Metalls. Aus gemischten, $NH_4^{\cdot}$ enthaltenden Sulfatlsgg. scheidet sich das Metall erst nach mehreren Tagen ab. Läßt man aber das Ammonsulfat fort, so geht die Abscheidung schneller. 0,4995 g Indium als Sulfat unter Zusatz von 5 ccm n. H_2SO_4 wurden in 120 ccm gelöst, als Kathode diente Platindrahtnetz. Nach etwa 19 Std. waren mit 5 bis 7 Volt und 0,4 bis 2 Amp. 0,4990 abgeschieden. Weitere Versuche ergaben eine Genauigkeit von etwa 0,25 %. Es ist gut, wenn man das Pt vorher versilbert, da die Elektrode sonst ebenso wie beim Zn angegriffen wird.

R. E. Myers machte eine Reihe von Analysen mit Quecksilberkathode.[2] Elektrolysiert man ein Chromsalz mit Hg-Kathode, so bildet sich Amalgam, eine Tatsache, die Vf. zur Ausbildung einer elektrolytischen Chrombestimmungsmethode verwendet. Ein Becherglas, welches einen unten eingeschmolzenen Pt-Draht enthält, wird mit etwa 70 g Hg beschickt und mit demselben gewogen, dann wird die darauf geschüttete Lsg. elektrolysiert und nach Fällung des Cr sehr schnell mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, und das Becherglas mit samt dem Amalgam gewogen. Das Amalgam zersetzt sich leicht, wobei fein verteiltes Cr an der Oberfläche erscheint und Wasser zersetzt. Deshalb muß bei der Analyse schnell ausgewaschen werden. Vielleicht eignet sich das Amalgam zur Gewinnung reinen Chroms. Das Hg (70 g) kann bis zu 0,3 g Chrom aufnehmen, doch es ist nicht praktisch, so starkes Amalgam herzustellen, da es schwer zu waschen ist; bis zu 0,2 g gab die Methode vorzügliche Resultate. Stromdichte ist ziemlich irrelevant, 0,3 bis 0,7 Amp./qdm. Da sich gravimetrisch das Cr und Al schwer trennen läßt, und das Al kein Amalgam bildet, so ergibt sich hiermit eine gute Trennungsmethode dieser zwei Metalle und aus gleichen Gründen des Cr von Be. — Ferner beschreibt derselbe Verf. eine Methode zur Bestimmung von Molybdän. Mo scheidet sich an der Kathode als schwarzes Sesquioxydhydrat ab, wenn man eine schwefelsaure Lsg. von Natriummolybdat elektrolysiert. Bei dieser Methode ist

---

1) Z. anorg. Chem. **40**. 280 bis 335.

2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1124 bis 1125; Diss. Pennsylvania-Universität.

das Auswaschen aber nicht einfach. Elektrolysiert man schwefelsaure Lsgg. von Molybdäntrioxyd mit Hg-Kathode, so erhält man ein brillant weißes Amalgam. Diese Tatsache gibt eine sehr brauchbare Bestimmungsmethode des Mo, und da Vanadium kein Amalgam bildet, eine Trennungsmethode dieser beiden Metalle. — Schließlich beschreibt Verf. eine auf gleicher Grundlage basierende Methode der Trennung des Eisens von den seltenen Erden Ce, La, Pr, Ne und J. Auch von V und Be und Al läßt sich Eisen auf diese Weise scheiden.

A. Chilesotti und A. Rossi[1] fanden, daß die Methode von Kollock und Smith[2] zur Bestimmung des Molybdäns auch in H_2SO_4haltiger, saurer Lsg. geeignet ist. Der Säuretiter muß zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ n. sein, die Lsg. darf auch nicht zuviel Mo enthalten. Alkalisalze geben oft zu hohe Werte, weil sie mit abgeschieden werden. Dann muß man den Niederschlag wieder auflösen und noch einmal elektrolysieren, denn bei Ggw. von H_2SO_4 fällt das Alkali nur dann mit, wenn viel davon in der Lsg. ist. Auf diese Weise ist die Methode allen chemischen Methoden zur Trennung des Mo von Alkali überlegen.

Giovanni Pellini hat seine im Vorjahre[3] beschriebene Methode zur quantitativen Tellurbestimmung durch Elektrolyse noch einmal ausführlicher veröffentlicht.[4]

G. Gallo findet[5], daß diese Methode von Pellini keine zuverlässigen Resultate liefert, wenn es sich um größere Mengen Te handelt. Er schlägt folgenden Weg ein: zweimal destilliertes Te abgewogen und in der Pt-Schale mit 10 ccm konz. H_2SO_4 abgeraucht, wodurch tellurige Säure entsteht; dazu einige ccm Wasser und 100 bis 150 ccm 10proz. Natriumpyrophosphatlsg., beide vorher gekocht und im CO_2-Strom erkaltet. Die langsam auf 60° erwärmte Lsg. wird mit Pt-Spirale, 0,025 Amp./qdm und 1,8 bis 2 Volt elektrolysiert, indem das verdampfende Wasser fortdauernd mit CO_2-haltigem Wasser ersetzt wird. Ohne Stromunterbrechung mit luftfreiem Wasser oder besser mit SO_2-Lsg. ausgewaschen, nochmals ohne Strom gewaschen, darauf mit Alkohol, 10 Minuten bei 100° getrocknet. Vf. erhielt in 17 Std. 0,4 g Te.

Giovanni Pellini[6] wendet ferner zur Tellurbestimmung die rotierende Kathode an, mattierter Pt-Zylinder mit 100 qcm Oberfläche

---

1) Gaz. chim. **35**. I, 228 bis 236; Rivista Tecnica **6**. Bd. 4.
2) J. Am. Chem. Soc. **23**. 669; Jahrb. **8**. 347.
3) Jahrb. **10**. 488. 4) Gaz. chim. **34**. (I), 128 bis 133.
5) Atti R. Accad. Linc. Roma (5) **13**. I, 713 bis 717; Centralbl **75**. II, 671.
6) ib. **13**. II, 275 bis 277; Elch. a. Metall. **2**. 532.

und 800 bis 900 Umdrehungen pro Min., 60°, 2 Volt, 0,09 bis 0,12 Amp./qdm. Luftfreies, CO_2-haltiges Wasser wird nachgefüllt. Wäscht man ohne Stromunterbrechung, so löst sich das Te leicht kolloidal auf. Vf. gewann bis 1 g Te, erhielt etwa 1‰ weniger, als er eingewogen hatte.

A. Gutbier und F. Resenscheck[1] haben reines Tellur in HNO_3 gelöst und quantitativ abzuscheiden versucht. Die kathodische Tellurschicht löste sich aber leicht ab und fiel zu Boden. Auch gleichzeitig mit Hg scheidet sich Te nicht wägbar ab. Wegen der Arbeit von Pellini (S. 505) wurden weitere Versuche unterlassen.

Zum Nachweis geringer Quecksilbermengen im Harn[2] taucht C. Zenghelis eine 20 cm lange, aus Cu- und Pt-Draht gewickelte Spirale 12 Std. lang in die Fl., wäscht sie dann mit verd. NaOH, Wasser, Alkohol und Äther, wischt sie mit Filtrierpapier vorsichtig ab und trocknet sie über H_2SO_4. Dann wird sie in ein Reagenzrohr gebracht, möglichst zusammengedrückt und erwärmt. Vorher streicht man mittels einer Vogelfeder 2 cm oberhalb der Spirale in das Reagenzrohr einen Ring von einer Lsg. von 1 g J_2 in 4 ccm wasserfreiem Äther, und umkleidet das Reagenzrohr außen oberhalb des Ringes mit feuchtem Filtrierpapier, um es kühl zu halten. Das Hg bildet mit dem J rotes Jodid, welches man leicht erkennt; die Probe ist sehr scharf; wenn man vorsichtig vor dem Erwärmen alles Wasser fernhält, kann man noch 0,02 mg Hg in 200 bis 300 ccm Harn entdecken. — Quantitativ erhält man das Hg durch Elektrolyse mittels einer spiralförmigen Au-Kathode mit 3 bis 4 Volt. Man erhält es ferner quantitativ, wenn man den Harn mit NaOH und Zucker 1/4 Std. lang kocht, den Niederschlag abfiltriert, mit HNO_3 löst und bei 40 bis 50° elektrolysiert.

Eine ähnliche Methode, wie die erste von Zenghelis, zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen beschreiben[3] W. Richards und S. K. Singer. Zur Ausfällung kleiner Mengen von Hg benutzen sie Spiralen von metallischem Cu. Nach 5 bis 10 Std. hat sich das Hg in Form von Amalgam ziemlich quantitativ abgesetzt. Bei Hg-Mengen von 0,03 g übersteigen die Versuchsfehler nicht 2 bis 3%, was bei diesen kleinen Mengen als ein gutes Resultat zu betrachten ist. Die Spiralen werden nach beendetem Versuch gewaschen, gewogen, im H_2-Strom geglüht, wodurch das Hg entfernt

---

1) Z. anorg. Chem. **40**. 264 bis 265.
2) Chemikerz. **28**. 368; Z. anal. Chem. **43**. 544.
3) J. Am. Chem. Soc. **26**. 300 bis 302.

wird, und wieder gewogen. Die Glühtemp. soll 350° nicht stark überschreiten. Nitrat eignet sich als Lsg. besser als Sulfat.

Wir berichteten im Vorjahre[1] über ein Verfahren von Torpe zur elektrolytischen Arsenbestimmung, in dem das As kathodisch zu AsH_3 reduziert wird. Das Verfahren ist nicht mehr ganz neu, da es schon von Bloxam angegeben ist.[2] Trotman macht auf eine Veröffentlichung[3] von sich aufmerksam[4], in der er das von Torpe empfohlene Verfahren ohne Kenntnis der Mitteilung von Bloxam vorgeschlagen hat. Trotman hat statt der Tonzelle Pergamentpapier gewählt, was das Verfahren verbilligt. Mit seinem App. lassen sich noch 0,0000002 g As_2O_3 mit Sicherheit nachweisen, während der von Torpe vorgeschlagene App. nur 0,000001 g nachzuweisen gestattet.

J. J. S. Sand und J. E. Hackford[5] besprechen den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen nach obiger Methode. Eine große Überspannung der Kathode ist nötig für die Reduktion von arseniger Säure zu metallischem As, weshalb die Reduktion am besten an Pb oder Zn und vielleicht auch an Hg gelingt; Pt, das eine geringe Überspannung hat, ist unbrauchbar. Die Darst. von AsH_3 aus Arseniten geht leichter an Pt-Kathoden als an Cu-Kathoden, auch das mit großer Überspannung versehene Hg ist ungeeignet. Eine kleine Überspannung jedoch ist nötig, da platiniertes Pt nicht wirkt. Für kleine Mengen As empfehlen Vff. Pb als Kathode. Fehler sind durch Vorhandensein von As im Elektrodenmetall möglich, aber davor kann ein Zusatz von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $ZnSO_4$ schützen. Mit Pb- oder Zn-Kathoden ist die kleinste Menge As, die man in alkalischer Lsg. von Arseniten noch bestimmen kann, etwa 30 mal so groß als in saurer Lsg.; in alkalischer Lsg. sind Pt-Elektroden unbrauchbar. — In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion bemerkt Perkin, daß Hg als Kathode deswegen ungeeignet ist, weil das As Amalgam bildet und so dem reduzierenden Einfluß des H entzogen wird. Al-Elektroden sind geeignet für verd. H_2SO_4. Hier ist die Überspannung groß, und Al ist stets frei von As. Vielleicht sind Ni-Elektroden in alkalischer Lsg. brauchbar. Sand erwidert, daß

1) Jahrb. **10**. 500.
2) Quart. J. Chem. Soc. **13**. 12 u. 338 (1861).
3) The Brewers J., Juli **1902**.
4) J. Soc. Chem. Ind. **23**. 177 bis 179.
5) Chem. N. **89**. 272; Proc. Chem. Soc. **20**. 123 bis 124; J. Chem. Soc. Lond. **85**. 1018 bis 1028.

in alkalischer Lsg. die elektrolytische As-Bestimmung überhaupt keine allzu schönen Werte gibt, Ni-Elektroden habe er allerdings noch nicht versucht. Auf eine andere Anfrage über den As-Gehalt des Pb erwidert Sand, daß man in dem von ihm benutzten Pb kein As habe finden können. Neue Elektroden enthalten zuweilen an der Oberfläche kleine Mengen von As, aber dieselben wurden stets vorher durch blinde Versuche ermittelt.

Im Anschluß an die im Vorjahre besprochene Mitteilung von Hollard über die Zus. des elektrolytischen PbO_2[1] ist eine Notiz von E. J. Ericson[2], Eine neue Methode zur Bleibestimmung, von Interesse, in der er mitteilt, daß auch das chem. erhaltene PbO_2 zu wenig Pb enthält. Er oxydiert das Pb in alkalischer Lsg. mit $(NH_4)_2S_2O_8$, wäscht den Niederschlag mit NH_3, löst in H_2O_2-Lsg. und titriert mit $KMnO_4$ zurück.

Trennung von Metallen. — In einer Veröffentlichung über Anwendung von komplexen Salzen bei elektrolytischen Analysen: Trennungen des Kupfers von Arsen und Antimon, des Nickels von Zink, des Zinks von Eisen usw.[3] stellen A. Hollard und L. Bertiaux als Haupterfordernis für eine solche Trennung auf, daß man die Metalle, welche in Lsg. bleiben sollen, bei der Elektrolyse in komplexe Verbb. überführt (wohl genauer gesagt, daß man ihre Ionenkonz. möglichst klein macht). Um bei einem As-haltigen Cu die Absch. von As zu verhüten, muß man As als AsO_4'''-Ionen anwenden und auch während der Elektrolyse erhalten, was durch etwas $FeSO_4$ zu erreichen ist. Ist Cu von Sb begleitet, so setzt man $PbSO_4$ (0,4 g) hinzu, PbO_2 setzt sich dann an der Anode ab und hält Sb zurück. Um Zn von Fe zu trennen, schlagen Vff. vor, das Zn in das komplexe Nitrit von Zn und NH_4 überzuführen. Die Sulfatlsg. von Ni und Zn wird nacheinander mit 5 g $MgSO_4$, 25 ccm NH_3 (22° Bé), verd. H_2SO_4, 12,59, NO_3NH_4 und 25 ccm gesättigter SO_2-Lsg. (in dieser Reihenfolge) versetzt, bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches erhitzt, verd., mit 25 ccm NH_3 versetzt und mit 1 Amp. bei 85° elektrolysiert. Zn und Fe lassen sich auch trennen, wenn man Fe in Ferrocyanid überführt. Zu diesem Zwecke wird zunächst Fe mit SO_2 reduziert, der Überschuß an letzterer entfernt, die Fl. mit Na_2CO_3 in der Wärme ver-

1) Jahrb. **10**. 499; auch Chem. N. **89**. 278 bis 279.
2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1135.
3) Bull. Soc. chim. (3) **31**. 900 bis 904; Chem. N. **89**. 110 bis 113 und 215; C. r. **138**. 1605; vergl. auch Jahrb. **10**. 479.

setzt, SO_2 dann wieder bis zur Lsg. des entstandenen Niederschlages zugegeben und nach weiterem Zufügen von KCN und NaOH die verd. Lsg. in der Kälte mit 0,4 Amp. elektrolysiert. Das abgeschiedene Zn enthält geringe Mengen Fe, die man mit $KMnO_4$ bestimmt.

Zur elektroanalytischen Trennung der Erdalkalimetalle liegen ausführliche Vorversuche von A. Coehn und W. Kettembeil vor[1], und zwar wurde versucht, ob man die amalgambildenden Erdalkalimetalle nach der Methode von Le Blanc elektrolytisch trennen kann. Bei einem Versuch mit Ba und Mg, von denen das Magnesium schwer Amalgam bildet, ergab sich das qualitative Resultat, daß die Trennung wohl möglich sei; da aber die chem. Trennung einfach ist, so wurde die Sache nicht weiter verfolgt. Von Wert ist die Trennung der Erdalkalimetalle voneinander, weil ihre chemische Trennung höchst unbequem ist. Es wurde zunächst versucht, bei welcher Spannung man eine einigermaßen brauchbare Stromausbeute an Amalgam bekommt. Bei allen drei Metallen, Ca, Sr und Ba, steigt die Stromausbeute mit wachsender Spannung zuerst stark, um dann allmählich konst. zu werden, bevor sie 100% erreichte. Die Zerspannungskurve zeigt Knicke, die der Amalgambildung entsprechen, bei genügend weit auseinander liegender Spannung. Die Differenzen für den Eintritt der Amalgambildung aus gesättigten Chloridlsgg. sind:

Ba/Sr : 0,2 Volt, Sr/Ca : 0,25 Volt, Ba/Ca : 0,45 Volt.

Bei norm. Lsgg. liegen sie noch weiter auseinander, weil die ges. Lsgg. um so konzentrierter sind, je schwächer das Kation ist. Dieser Unterschied genügt für die Trennung. Man kann aus einer Fl., die in 20 ccm 0,1362 g Ba und 0,0570 g Sr enthält, bei genügend langer Dauer (4 Stunden) mit etwa 2,1 Volt das Ba vollständig herauselektrolysieren, ohne daß Sr mitfällt. Die Abwesenheit des Sr wurde spektralanalytisch bewiesen. Die Trennung gelingt übrigens auch, wenn größere Mengen Ba vorhanden sind, besonders, wenn man während des Versuches Amalgam herauspipettiert und durch reines Hg ersetzt. Der Übelstand der Methode ist, daß man den Schluß schwer qualitativ erkennen kann. In ähnlicher Weise gelang bei mindestens 0,08 Amp. in 2 bis 3 Stunden die vollständige Absch. des Sr aus einer Mischung von $SrCl_2$ und $CaCl_2$, ohne daß Ca mitfiel. Die Trennung von Ba und Ca ist infolgedessen selbstverständlich. Ein Versuch zeigte, daß auch sie sehr leicht gelang.

---

1) Z. anorg. Chem. 38. 198 bis 212.

Nach Versuchen von Hollard und Bertiaux[1] ist die übliche Probiermethode für Platin-Silber-Gold-Legierungen nicht genau. Besser führt folgender nasser Weg zum Ziel: Man löst in Königwasser, dampft mehrere Male (dreimal) unter Zugabe von HNO_3 ein, löst, fällt und filtriert $AgCl$, löst es in KCN und elektrolysiert. Zur Sicherheit wird es nochmals in HNO_3 gelöst und mit KSCN titriert.

Um eine glatte Trennung des Cu von Fe, Ni und Co zu erreichen, setzt man dem Elektrolyten Harnstoff oder Hydroxylaminsulfat zu. A. Kufferath[2] teilt mit, daß man dasselbe durch das viel billigere Formaldehyd (wie es im Handel käuflich ist) erreicht. Allerdings darf kein NH_4NO_3, kein Chlorid oder viel freie HNO_3 zugegen sein. Zusatz von Hexamethylentetramin zu einer ammoniakalischen Cu-Lsg. bringt oft schwammige Absch. mit sich, auch enthält das Cu dann häufig Kohle.

C. L. Heath beschreibt[3] einen Analysengang für Kupfer, welches Arsen, Antimon, Selen und Tellur enthält. Für Kupferstein ist die Titrierung genau genug, nicht aber für Elektrolytkupfer. Je nach den vorhandenen Verunreinigungen muß man die Methode etwas abändern:

1. Cu, welches As und Sb, aber weniger als 0,01 % Ni+Co+Zn enthält. 5 g Metall werden in 20 ccm konz. HNO_3 gelöst und mit 10 ccm konz. H_2SO_4 eingedampft, bis der Rückstand weiß und frei von HNO_3 ist. Hinzugefügt 70 ccm Wasser, 1 ccm HNO_3 und gerade genug NH_3, daß eine klare blaue Lsg. entsteht. Die Elektrolyse im Becherglase beginnt mit 2,5 Amp./qdm, die Stromdichte wird auf 0,35 herabgesetzt, wenn die Lsg. die blaue Farbe zu verlieren beginnt, und es wird so lange elektrolysiert, bis eine Probe mit H_2S keine Schwärzung zeigt. Zeit im ganzen 16 bis 18 Std.

2. Gegenwart von Spuren von Sb und weniger als 0,02 % As, große Mengen von Te und Se. Die wie oben in Sulfat umgewandelte Masse wird filtriert und dann nahe dem Siedepunkt 10 Min. mit SO_2 gesättigt (Cl frei!). Nach Absitzen während der Nacht wird mit heißem Wasser gewaschen und das SO_2 ausgekocht. Das Filter wird verascht, der Rückstand in HNO_3 gelöst und der Fl. zugefügt. Stromdichte 0,3 bis 0,4 Amp./qdm. Gesamtzeit 30 Std.

3. Metalle mit mehr als 0,01 % Sb und anderen Elementen. Das wie vorher in Sulfat umgewandelte Metall wird mit reinem $Fe(NO_3)_3$ (gleich 0,01 g Fe pro Gramm Cu) versetzt. Aus der Lsg.

---

1) Ann. chim. appl. **9.** 287 bis 292; Bull. Soc. chim. (3) **31.** 1030 bis 1034.
2) Z. angew. Chem. **17.** 1785 bis 1786.
3) J. Am. Chem. Soc. **26.** 1120 bis 1125.

wird Fe durch NH_3 gefällt, die Lsg. wird eingedampft. Die Fe-Fällung wird mehrere Male wiederholt und das Filtrat mit dem ersten Filtrat vereinigt. Das Cu wird als Sulfid gefällt, mit Na_2S-Lsg. ausgewaschen, das Filter verascht, der Rückstand in HNO_3 gelöst und mit 0,35 bis 0,45 Amp./qdm elektrolysiert. Zeit 30 Std. pro 5 g.

4. Metalle mit viel As, aber weniger als 0,01 % Sb. Die wie oben gewonnenen Sulfate werden mit NH_3 versetzt und der entstehende Niederschlag mit H_2SO_4 wieder gelöst. Die Lsg. wird mit NH_4NO_3 gesättigt und dann mit 0,7 Amp./qdm 12 Std. lang, dann weiter mit 0,5 Amp. elektrolysiert. Zeit zu 5 g 30 Std. Die Probe kann auch hier mit H_2S geschehen, da Spuren Cu sich sofort, As sich erst später durch Niederschlag verraten.

N. Puschin und R. Trechzinski (Über die elektrolytische quantitative Trennung des Nickels vom Zinn und Kupfer vom Kobalt)[1] variieren die Spannung und die Stromdichte unabhängig voneinander. Als elektroanalytisches Gefäß benutzen sie einen langen viereckigen Trog und geben bei der Beschreibung des Verfahrens eine Größe K an, welche umgekehrt proportional dem Produkt aus Kathodenfläche und Wid. des Elektrolyten ist. Die Wid-änderung erreichen sie durch Variieren der Entfernung der Elektroden. Um Ni und Sn zu trennen, wird pro 1 g Sn etwa 3 g $(NH_4)_2(CO_2)_2$, dann pro 1 g Ni 3 g Oxalsäure und pro 1 g Sn 10 bis 20 g Oxalsäure hinzugesetzt und auf 70° erwärmt; dann wird elektrolysiert. Das in der Fl. abgeschiedene Nickeloxalat stört dabei nicht. Temp. während der Elektrolyse 40°, 2,2 Volt, $K = 2$. Nach Absch. des Sn wird die Fl. vom Niederschlag abgegossen, das Ni-Oxalat mit NH_3 gelöst, die Lsg. zurückgegossen und Ni nach der Methode von Oettel bestimmt. Ähnlich kann man Sn von Co trennen. Um Cu neben Sb zu bestimmen, löst man die Metalle in konz. HNO_3, verd. auf etwa 200 ccm und scheidet das Cu bei 2,05 Volt und $K = 1,5$ ab. Der in der Fl. befindliche Niederschlag von Metaantimonsäure stört nicht. Das Sb wird nach Classen bestimmt.

Eine zwar ziemlich zeitraubende, aber gegenüber der chem. Trennungsmethode doch bequeme Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt beschreibt Wilder D. Bancroft.[2] In alkalischer Tartratlsg. ist die Zers-spannung des Co um 1 Volt niedriger als die des Ni. Die anodische Absch. von Co als Superoxyd bleibt aus, wenn man hohe Stromdichten nimmt, oder wenn man dem

1) Vortrag vor der russ. physik-chem. Ges. 1. April 1904; Z. angew. Chem. 17. 892.

2) Trans. Am. Elch. Soc. 6. 40 bis 43.

Elektrolyten einige Tropfen HNO_3 zusetzt. Mit 1,9 bis 2 Volt erhält man zwar reines Co, es ist aber bei der ersten Operation nicht quantitativ auszufällen, ohne daß zuletzt Ni ausfällt. Die Ursache ist Entstehung von Kobaltisalz. Vf. fällte deshalb zunächst das meiste Co, versetzte die Lsg. mit Na_2CO_3, und schied das Ni aus dieser Lsg. mit kleiner Stromdichte als Superoxyd aus. 5,01 g $CoSO_4$, 0,5 g $Ni(NO_3)_2$, 10 g Na-K-Tartrat, 3 Tropfen heißer konz. HNO_3, 50 ccm NaOH ($D = 1{,}3$); Pt-Schale als Kathode, Pt-Draht als Anode, 2 Volt. Nach 30 Std. 1,069 reines Co abgeschieden, nach weiteren 24 Std. mit neuer Kathode 0,058 reines Co, dies wurde wiederholt, solange man noch Co bekam; dann wurde die Pt-Schale zur Anode, eine rotierende Pt-Scheibe zur Kathode gemacht, 5 g Na_2CO_3 zugefügt. Auf letzterer schied sich etwas Co, auf der Anode kobaltfreies Nickelsuperoxyd ab. Vf. beschreibt noch eine Abänderung der Methode, wenn man viel Nickel und wenig Kobalt in Lsg. hat.

Eine ausführliche und sorgfältig durchgeführte systematische Untersuchung Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzen liegt von Arthur Fischer[1] vor. Für die Trennung von Sb und Sn kommen hauptsächlich Schwefelammoniumlsgg. in Betracht. Zinn läßt sich auf der Pt-Schale aber schlecht abscheiden, weil das Metall sich nur an einigen Stellen der Kathode absetzt und dort schwammig wird. Man tut deshalb gut, die Schale zu verkupfern und darauf einen schwachen Sn-Überzug aus Oxalatlsg. niederzuschlagen und dann erst die Elektrolyse aus der $(NH_4)_2S$-Lsg. vorzunehmen (50 bis 60°, 1 bis 1,2 Amp.). Das Sn erhält man jedoch nur quantitativ, wenn man die entstehenden Polysulfide, die das Sn angreifen, durch Zusatz von Reduktionsmitteln, am besten Natriumsulfit, zerstört (ca. 1 bis 1,3 Amp., 50 bis 60°, 3 bis 4 Std., 30 bis 40 ccm 40proz. $NaSO_3$-Lsg.). — Bei der Absch. des Antimon aus Sulfidlsg. ist ebenfalls etwa entstehendes Polysulfid zu zerstören. Am besten eignet sich KCN und $Na_2S_2O_4$, doch ist letzteres schwer rein zu beschaffen. Ersteres bildet Rhodanid und das Sb fällt metallglänzend und quantitativ. — Eine wesentliche Verschiedenheit im elektrolytischen Verhalten zeigen die beiden Salze Na_3SbS_3 und Na_3SbS_4; während bei letzterem sehr bald Polysulfide entstehen, wodurch der Niederschlag zu klein ausfällt, muß ersteres erst vollkommen zu Na_3SbS_4 oxydiert sein, bevor die Polysulfidbildung einsetzt. Vf. verglich die Metallniederschläge aus beiden mit einem Silbervoltameter und fand, daß das Sb aus

1) Diss. Aachen 1904; Z. anorg. Chem. **42**. 363 bis 417.

ersterem dreiwertig, aus letzterem fünfwertig ausfällt. Aus alkalischer Lsg. von fünfwertigem Salz läßt sich Sb nur spurenweise ausfällen, während dies aus dreiwertigem leicht gelingt, allerdings in schwammiger Form. Die Analyse des Sb gibt leicht gute Resultate aus KCN-haltiger Lsg. (tropfenweiser Zusatz von KCN, 50 bis 70°, 1 bis 2 Amp. 1,5 bis 1,7 Volt, Schluß der Elektrolyse dadurch erkennbar, daß Zusatz von H_2SO_4 weißen S ausscheidet, während er bei Anwesenheit von Sb gelb aussieht). Ohne KCN wird der Niederschlag zu klein, besonders bei tiefen Tempp. Mit KCN lassen sich 0,4 g Sb in 5 bis 6 Std. quantitativ ausfällen, ohne KCN dauert es 17 Std. Die Pt-Anode verliert an Gewicht, aber das Pt schlägt sich auf der Kathode nicht nieder; Vf. meint, daß es in Form von Kaliumplatincyanür $K_2Pt(CN)_4$ in der Lsg. ist, aus dem es sich wegen der kleinen Platinionenkonz. nicht abscheidet. Pt-Ir-Anoden werden nicht angegriffen.

Zur Trennung der beiden Metalle wurde die Classensche Methode verwandt, d. h. eine bei 50° gesättigte Lsg. von Na_2S als Elektrolyt, der 1 bis 3 g NaOH zugesetzt wurden. Die Elektrolyse wird bei 60 bis 70° mit 0,90 Volt durchgeführt. Die Methode gibt aber nur gute Werte, wenn das Antimon in dreiwertiger Form vorhanden ist, bei Fünfwertigkeit des Sb ist wegen der entstehenden Polysulfide ein Zusatz von KCN erforderlich. Elektrolysiert man eine solche Lsg, in der Wärme, so erhält man Sn-haltiges Sb, nicht dagegen, wenn man bei 30° elektrolysiert mit einer bei 30° gesättigten Na_2S-Lsg.; nimmt man verdünntere Lsgg., so wird das Sb wieder Sn-haltig. Mit der Spannung kann man bis 1,1 Volt heraufgehen, ohne daß sich Sn abscheidet (0,2 bis 0,3 g Sb bedürfen Zeitaufwand von 7 Std., KCN 5 bis 15 ccm einer 30proz. Lsg., Auswaschen nach Stromunterbrechung). Die guten Trennungsresultate Hollards mit Natriumsulfhydratlsg. konnte Vf. nicht bestätigen. Setzt man kein NaOH zu, so wird der Niederschlag Sn-haltig. Für die Sn-Analyse nach Entfernung des Sb muß man erst das KCN austreiben (durch H_2SO_4), da KCN in der Ammoniumsulfidlsg. Schwammigwerden des Sn bewirkt. Man setzt $(NH_4)_2S$ hinzu und elektrolysiert nach den obigen Vorschriften.

Da die Umwandlung des Na_2S in $(NH_4)_2S$ eine unbequeme Operation ist, versuchte Verf. die Natriumsulfhydrat-Methode anzuwenden; er leitete H_2S ein, setzte KCN zu und elektrolysierte bei 70 bis 80° mit 3,3 Volt und ca. 3 Amp. Aber die Pt-Anode wird angegriffen, und der Niederschlag wird zu schwer. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Vf. verglich mit den elektrolytischen Methoden die bekannte chemische Trisulfidmethode, fand aber durch genaue Analysen, daß das Trisulfid nicht genau der

Formel entspricht, sondern zuviel S enthält. Man bekommt also nach der chemischen Methode weniger Sb als nach der elektrolytischen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen machte Verf. einige Potentialmessungen. Um einen Anhalt über die $H^{\cdot}$-Konz. in Na_2S-Lsgg. zu bekommen, bestimmte er das Potential einer H_2-Elektrode in versch. konz. Lsgg. Das Potential war (Kalomelelektrode)

1 n. NaOH	5,4 n. Na_2S	1,8 n. Na_2S
— 0,516	— 0,333	— 0,449

Daraus ergibt die Nernstsche Formel für die $H^{\cdot}$-Konz.

$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$

Daraus erhält man die Hydrolyse zu

—	0,02 %	6,0 %

während eine 0,1 Na_2S-Lsg. zu 86,4% hydrolysiert ist.

Ferner wurde das Potential der Metalle Sn und Sb gegen alkalische und sulfalkalische Lsgg. gemessen (Kalomelelektrode = 0,56). Über die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Potentiale gibt Vf. nichts an. Die von ihm mitgeteilten Werte gegen Lsgg. ohne Sb (z. B. NaOH, Na_2S usw.) führen wir nicht an, weil sie natürlich zufällig sind, also auch nicht, wie Vf. es tut, zur Berechnung von Antimonionenkonzz. geeignet sind.

Elektrolyt	Potential des Sb
2 n. $(NH_4)_2S + {}^1/_{25}$ n. Na_3SbS_3	— 0,212
2 n. $(NH_4)_2S + {}^1/_{10}$ Na_3SbS_4	— 0,238
3 n. $Na_2S + {}^1/_{18}$ n. Na_3SbS_3	— 0,420
3 n. $Na_2S + {}^1/_{14}$ n. Na_3SbS_4	— 0,430
$Sb^{\cdots}$ $^1/_1$ n. (Le Blanc)	+ 0,743
	Potential des Sn
2 n. $(NH_4)_2S + {}^1/_{18}$ n. $(NH_4)_2SnS_3$	— 0,237
2 n. $(NH_4)_2S$ + ges. $(NH_4)_2SnS_2$	— 0,263
1 n. $Na_2S + {}^1/_{15}$ Na_2SnS_3	— 0,598
$Sn^{\cdot\cdot}$ $^1/_1$ n. (Le Blanc)	+ 0,085

Antimon ist also am leichtesten aus einer Lsg. in $(NH_4)_2S$ zu reduzieren, besonders, wenn es als Sulfantimonit vorhanden ist, am schwersten aus Na_2S-Lsg. Zinn läßt sich ebenfalls am leichtesten aus $(NH_4)_2S$-Lsg. reduzieren, am schwersten aus der Na_2S-Lsg. Trotzdem wird man die Trennung des Sb vom Sn in Na_2S-Lsg. vornehmen, weil die Potentiale darin am verschiedensten sind.

Die Trennung des Bi von anderen Metallen auf chemischem Wege ist schwierig, wenn letztere in großem Überschuß vorhanden sind. A. Hollard und L. Bertiaux benutzten deshalb auch zur

Wismutbestimmung[1] die Elektrolyse. Zur Trennung des Cu vom Bi werden die beiden Sulfate durch Phosphorsäure gefällt, der Niederschlag, der über Nacht stehen bleibt, filtriert und mit verd. Phosphorsäure gewaschen. Schließlich wird mit NH_4SH und KCN nachgewaschen, um das Cu meist zu entfernen. Der Niederschlag von Wismutphosphat wird in verd. HNO_3 gelöst, mit H_2SO_4 zur Trockne verdampft (es entsteht dabei Wismutpyrophosphat), auf 3 ccm verd. und mit 0,1 Amp. 24 Std. elektrolysiert. Man überzeugt sich durch die Färbung bei Zusatz von NH_3, ob das Bi noch Cu enthält. Die Analysenresultate zeigen Fehler unter 1‰. Um Bi von Pb zu trennen, behandelt man die Sulfate mit H_2SO_4, welches nur das Wismutsulfat auflöst. Wenn aber der Überschuß an Pb groß ist, so bleiben merkliche Mengen von Bi ungelöst. Läßt man das ungelöste $PbSO_4$ während der Elektrolyse in der Lsg. von $Bi_2(SO_4)_3$, so schlägt der Strom neben Bi auch etwas Pb nieder. Das läßt sich vermeiden, wenn man etwas Alkohol zusetzt, der die Lsl. des $PbSO_4$ noch verringert. Vf. gibt genaue Vorschriften, die Resultate zeigen aber Fehler von 1 bis 2‰.

Elektroanalyse mit rotierenden Elektroden. — Wir konnten bereits im Vorjahre[2] über eine wesentliche Verbesserung, besonders in bezug auf Zeitgewinn, für die Absch. der meisten Metalle berichten, die dadurch erreicht wird, daß man Kathode oder Anode in schnelle Rotation versetzt. Der günstige Einfluß der Kathodenbewegung ist aus der Galvanotechnik bereits seit langem bekannt. Seither sprach nichts gegen die einfachste Erklärung für die günstige Wirkung, nämlich gegen die Annahme, daß in den meisten Fällen durch die Rotation einer Verarmung der Ionen in der Nähe der Kathode entgegengewirkt, und dadurch die Mitausscheidung des H_2 oder sonstige den guten Niederschlag schädigende Vorgänge verhindert werden, soweit dieselben der Verminderung der Konz. zugeschrieben werden können. Daß kleine Ionenkonz. an sich nicht schadet, wenn nur die verschwundenen Ionen schnell genug durch Rkk. oder durch Diffusion nachgeliefert werden, geht daraus hervor, daß die Cyankalidoppelsalze, in denen die Metallionen in sehr kleiner Konz. sind, die besten Niederschläge geben. Diese Erklärung reicht nun nicht mehr aus, da man gefunden hat, daß die Rotation der Anode einen womöglich noch günstigeren Einfluß auf die Beschaffenheit der Niederschläge hat, als diejenige der Kathode. Eine sichere Erklärung

1) C. r. **139**. 366 bis 367; Bull. Soc. chim. (3) **31**. 1131 bis 1133.
2) Jahrb. **10**. 477ff.

des Einflusses ist z. Z. wohl noch nicht zu geben. Ref. möchte glauben, daß allein die Spannungserniedrigung, die durch die Rotation erzeugt wird, den guten Einfluß hat. Das Abscheidungspotential wird jedenfalls durch die Rotation und die damit verbundene Verhinderung der Ionenverarmung an der betreffenden Elektrode erniedrigt, und es wirkt in gleichem Sinne, ob die anodische oder die kathodische Abscheidungsspannung eine Erniedrigung erfährt, denn beide wirken erniedrigend auf die Gesamtspannung. Ist das richtig, so muß Rotation beider noch wirksamer sein.

Einen App. für die Elektrolyse mit rotierender Elektrode beschreibt Heinrich Paweck in einer Veröffentlichung: Neue elektroanalytische Behelfe.[1] Er benutzt als Kathode ein Platindrahtnetz, kreisförmig, auf einem Platindraht befestigt, senkrecht stehend und um seine senkrechte Achse rotierend (von der Form eines Tennis-Schlägers). Vf. beschreibt einen dazu gehörigen Rotationsapp. Um das Anodengas während der Elektrolyse absaugen zu können, hat Vf. einen exsikkatorähnlichen App. gebaut, in welchen die ganze Analysenvorrichtung eingestellt wird. Ref. bezweifelt wegen der unbequemen Handhabung, daß der letztere Eingang findet.

Für Massenbestimmungen von Metallen mit rotierender **Kathode** beschreibt E. S. Shepherd[2] eine Anordnung. Als Kathode dient eine Pt-Scheibe, als Anode ein Pt-Draht, als Fl-behälter ein Becherglas. Die Kathode erhält die Zuführung durch die Welle des Motors, in dem sie befestigt ist. Zn konnte aus Blende und Cu aus Chalkopyrit in $^1/_2$ Std. bestimmt werden.

Gooch und Medway beschrieben im Vorjahre[3] einen elektroanalytischen App., bestehend aus einem Pt-Tiegel als Kathode, der in schnelle Rotation versetzt wurde. Neuerdings hat H. E. Medway den Pt-Tiegel durch einen Ag- und Ni-Tiegel zu ersetzen gesucht, aber nur mit ersterem brauchbare Resultate bei der Cu-Bestimmung erhalten. Er verliert nur sehr wenig an Gewicht, wenn man das Cu mit HCl ablöst (Material und Form der rotierenden Kathode).[4] Die von Shepherd[3] vorgeschlagene rotierende Scheibenkathode bewährt sich weniger, weil das Metall leicht an den Rändern zu dick ausfällt und abgeschleudert wird.

In einer anderen Notiz[5] über die rotierende Kathode schließt H. E. Medway seinen früheren Analysen des Cu, Ag und

1) Elch. Z. **10** 243 bis 248.
2) J. Physic. Chem. **7**. 568 bis 570. 3) Jahrb. **10**. 477.
4) Z. anorg. Chem. **42**. 110 bis 113; Sill. J. **18**. 56.
5) Z. anorg. Chem. **42**. 114 bis 117; Sill. J. **18**. 180.

Ni am Pt-Tiegel solche über Cd, Sn, Zn und Au an. — Kadmium als Sulfat, mit wenig H_2SO_4 versetzt, 650 bis 700 Umdrehungen; am Schluß wird, weil das Cd sich sonst beim Herausnehmen der Kathode wieder etwas löst, die Lsg. mit NH_3 schwach alkalisch gemacht, während noch Strom hindurchgeht. Zeit 15 Min., 5 bis 7 Amp./qdm, Fehler höchstens 0,5 %. — Zinn: Stannoammoniumchlorid, mit 100 ccm einer kalt gesättigten Ammonoxalatlsg. versetzt, gab in 15 Min. bei 11 Amp./qdm gute Resultate. — Zink: $ZnSO_4$ in 50 ccm Wasser mit 14 g Kaliumoxalat versetzt in 25 Min. bei 7 bis 8 Amp./qdm gute Resultate. Merkwürdigerweise wird der Pt-Tiegel nicht angegriffen, was bekanntlich bei der gewöhnlichen Elektrolyse wegen Bildung einer Legierung der Fall ist. — Gold: $AuCl_3$-Lsg. mit KCN und 30 Tropfen starkem NH_3 versetzt gab in 30 Min. bei 2 bis 7 Amp./qdm gute Resultate.

R. Amberg teilt in einer Notiz über Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden[1] mit, daß er bereits seit einem Jahre rotierende Kathoden für die Elektroanalyse des Pd benutzt habe. Er stellt sich statt des Fl-Vol. ein scheinbares Vol. des Elektrolyten vor, welches der Rotationsgeschw. prop. ist, und glaubt, daß die „scheinbare Stromkonz.", d. h. das Verhältnis von Stromstärke zu dem scheinbaren Vol. maßgebend ist, ob das Metall glatt oder schwammig ausfällt. Hier dürfte wohl die von der Bewegung unberührte Schicht an der Kathode und die Verarmung dieser Schicht an Metall, sowie die Diffusion in derselben von maßgebendem Einfluß sein.

J. Köster verwendet eine rotierende Kathode (600 bis 700 Touren) zur Bestimmung des Mangans[2] als Superoxyd. Um Angriff der Schale zu vermeiden, nimmt man Platiniridiumschalen. Elektrolyt (110 bis 130 ccm) enthält Mangansalz (kein Chlorid), 5 bis 10 g NH_4CH_3COO, 2 bis 3 g Chromalaun und einige ccm Alkohol (Methode Engels[3]); 7 Volt, Stromdichte 4 bis 4,5 Amp./qdm; Lsg. vorher auf 75° erwärmt; steigt die Temp. auf 85°, so wird kaltes Wasser zugegeben. Der Chromalaun kann durch 10 ccm 90 proz. Alkohol ersetzt werden. Ist wenig Mangan (ca. 0,2 g) vorhanden, so kann man mit 4 bis 5 Amp. elektrolysieren, ist mehr vorhanden, so nimmt man 2 Amp., da der Niederschlag sonst abblättert. Mehr als 0,3 g Mangan lassen sich nicht vollkommen haftend abscheiden. Zeit etwa 20 bis 25 Min.

---

1) Z. Elch. **10**. 385 bis 386.
2) Ib. **10**. 553 bis 554. 3) Ib. **2**. 416 (1895); **3**. 306 (1896).

Eine große Reihe von Versuchen sind mit rotierender **Anode** beschrieben worden, zumeist aus dem Laboratorium von Smith.

Exner[1] hat mit seiner Methode Analysen einfacher Metalllsgg. durchgeführt, aber keine Trennungen. D. S. Ashbrook[2] beschreibt eine Reihe von Metalltrennungen mit rotierender Anode.

1. Cu von Al. a) In schwefelsaurer Lsg: Verd. 125 ccm, 0,1 ccm H_2SO_4 ($D = 1,83$), 4 bis 5 Amp./qdm, 1 bis 4,8 Volt, 10 Min., Resultate vorzüglich. b) In salpetersaurer Lsg.: 1 ccm HNO_3 ($D = 1,43$), Stromdichte 3 Amp./qdm, 4 bis 5 Volt, 20 Min., 300 bis 400 Umdrehungen. c) Phosphorsaure Lsg.: 10 ccm H_3PO_4 ($D = 1,085$), 50 ccm 10 proz. Na_2HPO_4-Lsg., 5 Amp./qdm, 6 Volt, 10 Min. Das Cu wird schwammig, läßt sich aber doch leicht auswaschen und wägen. Phosphorgehalt des Niederschlages ist sehr klein. — 2. Cu von Sb. Tartratlsg.: 8 g Weinsäure, 25 ccm NH_3, 5 Amp./qdm, 5 Volt, 10 Min, fast alles Sb scheidet sich mit dem Cu aus. — 3. Cu von As. a) In ammoniakalischer Lsg.: 25 ccm NH_3, 2,5 g NH_4NO_3, 5 Amp./qdm, 7 Volt, 15 Min., Resultate gut. b) In salpetersaurer Lsg. wie beim Al. — 4. Cu von Cd. Salpetersaure Lsg. wie beim Al. — 5. Cu von Cr. In schwefelsaurer, salpetersaurer und phosphorsaurer Lsg. wie beim Al; Resultate gut. — 6. Cu von Co in salpetersaurer Lsg. wie Al, in den anderen Lsgg. wird Co mit abgeschieden. — 7. Cu von Fe. In den drei Lsgg. wie Al, Resultate gut. — 8. Cu von Pb. Resultate sind mäßig. — 9. Cu von Mg. In den drei Lsgg. dieselben Bedingungen wie beim Al, Resultate gut. — 10. Cu von Mn in H_2SO_4 und HNO_3-Lsg. wie Al. — 11. Cu von Ni. Schlechte Resultate. — 12. Cu von U. In H_2SO_4-Lsg. wie Al, Resultate gut. — 13. Cu von Zn. a) In H_2SO_4-Lsg.: Verd. 125 ccm. 1 ccm H_2SO_4 ($D = 1,83$), 3 bis 5 Amp./qdm, 5 Volt, 10 Min., Resultate gut. b) In phosphorsaurer Lsg. wie beim Al. — 14. Cd von Al. a) In H_2SO_4-Lsg. 1 ccm H_2SO_4, 5 Amp./qdm, 5 Volt, 10 Min. Niederschlag schwach schwammig aber gut haftend, Resultate gut. b) In phosphorsaurer Lsg.: 10 ccm H_3PO_4, 50 ccm einer 10 proz. Na_2HPO_4-Lsg., 5 Amp./qdm, 7 Volt, 10 Min., Resultate gut, Niederschlag schwach phosphorhaltig. — 15. Cd von Cr. In Phosphorsäure wie Cd und Al. — 16. Cd und Co. Ungenügende Resultate. — 17. Cd von Fe. Aus schwefelsaurer und phosphorsaurer Lsg. wie beim Al, Resultate gut. — 18. Cd von Mg. Desgleichen. — 19. Cd von Mn. Desgleichen. — 20. Cd von Ni. In schwefelsaurer Lsg. durchführbar

1) Jahrb. **10**. 477.

2) Diss. Pennsylvania-Universität; J. Am. Chem. Soc. **26**. 1283 bis 1290.

wie beim Al. — 21. Cd von Zn. Undurchführbar. — 22. Ag von Al. In salpetersaurer Lsg.: 1 ccm HNO_3, 3 Amp./qdm, 3,5 Volt, 15 Min. Resultate vorzüglich. Vorsicht beim Auswaschen! Unter denselben Bedingungen Trennung des Ag vom Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni und Zn. — 23. Silber von anderen Metallen in KCN-Lsgg. läßt sich nicht trennen. Hg ließ sich in der H_2SO_4- und HNO_3-Lsg. von Al und Mg, nicht aber von Fe, Ni, Co, Zn, Mn und Cd trennen.

Edgar F. Smith hat mit rotierender Anode die Bestimmungsmethoden von Ni und Co durchgearbeitet.[1] App. von Exner, Ingham und Ashbrook, Elektrolyt 100 bis 125 ccm, Kathodenfläche 100 qcm, Rotationsgeschw. 500 bis 650 pro Min. Nickel: Aus NH_3-Lsgg. wird das Ni grau, aus sauren Lsgg. glänzend. Entstehendes Superoxyd wurde durch etwas mehr NH_3 oder in saurer Lsg. durch zeitweise Erniedrigung der Stromstärke zum Verschwinden gebracht; auch Zusatz von einigen Tropfen einer Lsg. von 5 ccm Glyzerin, 55 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser leistet dasselbe. 1. Ammoniumacetatmethode: 20 bis 25 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,94), 10 ccm CH_3COOH, 5 Amp., 4,6 Volt, $^1/_2$ g Ni in 20 Min., 1‰ Fehler. — 2. Natriumacetatmethode: 0,1 g $NaCH_3COO$, 0,25 ccm CH_3COOH (26%), 5 Amp., 7 bis 7,5 Volt, $^1/_2$ g Ni in 25 bis 30 Min., 2 ‰ Fehler. — 3. NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$-Methode: 1,2 g $(NH_4)_2SO_4$, 20 bis 30 ccm NH_3, 4 Amp., 5,5 Volt, $^1/_4$ g Ni in 15 Min., $^1/_2$ g in 30 Min., mit 5 Amp. 1 g in 25 Min. — 4. Formiatmethode: 25 ccm NH_3, 10 ccm $HCOOH$ (25%), 5 Amp., 6 Volt, $^1/_2$ g Ni in 15 Min. — 5) Natriumformiatmethode: 5 g Na_2CO_3, 22 ccm $HCOOH$, 5 Amp., 4 Volt, $^1/_2$ g in 30 Min. — 6. Ammoniumlaktatmethode: 25 ccm NH_3, 2,5 ccm Milchsäure, 5 Amp., 6 bis 7 Volt, $^1/_2$ g in 30 Min. — Kobalt: 1. Natriumformiatmethode: 2,5 g Na_2CO_3, 3 ccm $HCOOH$ (94%), 6 Amp., 7 bis 10 Volt, 0,35 Co in 30 bis 40 Min. — 2. Ammoniumformiat: 20 ccm NH_3, 3 ccm $HCOOH$, 6 Amp., 5 Volt, 0,3 g Co in 20 Min. — 3. Ammoniumacetat: 25 ccm NH_3, 10 ccm CH_3COOH (26%), 5 Amp., 6 Volt, 0,3 g Co in 30 Min. — 4. Natriumlaktat: 2 g Na_2CO_3, 5 ccm Milchsäure, 5 Amp., 0,3 g Co in 30 Min. — 5. Ammoniumlaktat: 10 ccm NH_3, 2 bis 7 ccm Milchsäure, 6 Amp., 0,3 g Co in 30 Min. — 6. Ammoniumsuccinat: 25 g NH_3, 3 bis 4 g Bernsteinsäure, 5 bis 6 Amp., 0,3 g in 30 Min. — Trennung des Kobalt von den alkalischen Erden: Elektrolyt Formiate, Zusatz der Säure in kleinen Portionen. Trennung in 25 Min. mit guten Resultaten. — Quecksilberkathode zugleich mit rotierender Anode gab bei der Ni- und Cu-Analyse gute Resultate.

---

1) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1595 bis 1615.

Eine Reihe von Versuchen mit rotierender Anode ließ Smith von seinen Schülern ausführen. Franz Frederick Exner[1] bestimmte mit derselben Apparatur[2] Kupfer in $CuSO_4$ in 3 bis 5 Min., in $Cu(NO_3)_2$ in 10 Min., in $CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + NH_3$ in 5 Min., in alkalischer $Cu(NH_3)_2$-Lsg. in 10 bis 15 Min., in KCN in 18 Min., jedesmal $^1/_4$ bis $^1/_2$ g Cu mit 5 bis 6 Amp. Mit fast derselben Gschw. gelangen Fällungen von Nickel aus $NiSO_4 + NH_3$ und aus $NiSO_4 + NH_4CH_3COO$, ferner Zink aus $ZnSO_4 + NaOH$ und aus $ZnSO_4 + NaOH$, Silber aus cyankalischer Lsg., Wismut aus $Bi(NO_3)_3 + HgNO_3 + HNO_3$, Quecksilber aus $HgNO_3 + HNO_3$, Kobalt aus $CoSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + NH_3$ und $CoSO_4 + CH_3COOH + NH_3$, Kadmium aus $CdSO_4 + H_2SO_4$ und $CdSO_4 + NaOH + KCN$, Eisen aus Alaun $+ (NH_4)_2(CO_2)_2 + H_2C_2O_4$, Blei (rotierende Kathode) als PbO_2 aus $Pb(NO_3)_2 + HNO_3$, Zinn aus $SnCl_2 + NH_4Cl + (NH_4)_2(CO_2)_2$, Gold aus $AuCl_3 + KCN$, Antimon aus $SbCl_3 + NaOH + NaHS + KCN$. Eine Reihe von Fehlversuchen mit andern Lsgg., sowie mit den Metallen Mn, Mo, As werden beschrieben, ferner Trennung von Cu und Ni, Cu und Zn und Analysen von Nickeldrähten. In allen Versuchen dauerte die Elektrolyse höchstens 20 bis 30 Min.

L. H. Ingham[3] versuchte, wie schnell sich mit rotierender Anode Zink elektrolytisch bestimmen läßt. Die Umdrehungsgschw. der Anode 230, 560 resp. 1750 pro Minute. Die Zeit, wenn Natriumacetat als Elektrolyt gewählt wurde, betrug 10 bis 15 Min. Das Metall scheidet sich in sehr kleinen flachen grauen Kristallen ab, die sehr gut haften. — Ferner wurden 25 ccm Zn-Lsg. (0,2490 g Zn) mit 8 g NaOH in Stangenform auf 125 ccm verd. und elektrolysiert. Zusatz von K_2SO_4 ist zwecklos. Die NaOH-Menge kann man in größeren Grenzen variieren, Zeitdauer 20 Min., ließ sich nicht auf 10 Min. reduzieren. — Formiatlsg.: 25 ccm der $ZnSO_4$-Lsg. in der versilberten Pt-Schale mit 0,5 g Na_2CO_3 versetzt, der Niederschlag durch HCOOH aufgelöst, wobei etwas Säureüberschuß genommen wird. Die Lsg. auf 125 ccm verd. und in 20 Min. mit 5 Amp. und 8 Volt das Zn quantitativ abgeschieden. — Cyankalische Lsgg. gaben vollkommen unbefriedigende Resultate. — Des weiteren bestimmte Vf. den Prozentgehalt vom gesamten, in der Lsg. vorhandenen Zink, der in gewissen Zeiträumen niedergeschlagen wird, indem er nach 1, 2, 3 usw. Min. den Strom unterbrach und die Wägung vornahm. In den ersten etwa 5 Minuten scheidet sich das

1) Diss. Pennsylvania-Universität.

2) Smith, Elch. Analysis, 3. Aufl. 1902, S. 77.

3) Diss. Pennsylvania-University; J. Am. Chem. Soc. 26. 1269 bis 1283.

Metall dem Faradayschen Gesetz entsprechend ab, die Absch-gschw. wird dann eine Hyperbel und nähert sich asymptotisch dem Wert Null.

Vf. gibt schließlich eine genaue Vorschrift zur schnellen Analyse von Zn-Blende. 0,5 g reiner Blende (65,7 % Zn) wird in einer Porzellanschale mit Wasser befeuchtet, mit HNO_3 ($D = 1,41$) bedeckt und auf der Heizplatte erwärmt; nach etwa 20 Min. zur Trockne verdampft, Rückstand mehrere Male mit HCl abgeraucht, in heißem Wasser aufgenommen. Zeitdauer 70 Min. Die Gangart wird abfiltriert und die Fl. von Fe durch NH_4Cl und NH_3 befreit. Die Eisenfällung geschieht mehrere Male. Die Lsg. wird stark alkalisch gemacht, 0,5 g NH_4Cl werden zugesetzt und 20 Min. lang mit 5 Amp., 6 Volt und 230 Anodenumdrehungen in der Minute elektrolysiert. Die Resultate sind sehr gut. Ebenfalls gute Resultate erhielt Vf., wenn er für die Elektrolyse die beiden anderen oben erwähnten Methoden anwendete.

Arthur Fischer und R. J. Boddaert probierten die elektrolytische Fällung mehrerer Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren[1] aus. Vff. verglichen die nach üblichen besten Methoden mit den durch Rühren, womöglich in derselben Lsg. erhaltenen Resultaten. Als Anode diente eine flache Pt-Spirale oder eine Pt-Scheibe, die gedreht wurde, als Kathode die Pt-Schale. Für Elektrolyse mit bewegtem Elektrolyten benutzten Vff. die bekannte Classensche Apparatur, doch erhält man hiermit lange nicht die Zeitersparnis, wie mit rotierender Anode. Gschw. der Rotation und Stromstärke müssen Hand in Hand gehen, über die Tourenzahl, die in den einzelnen Fällen die günstigste ist, sollen weitere Versuche gemacht werden. Mit einer Tourenzahl von 800 pro Minute erhielten Vff. folgende durch Tabellen belegte Resultate:

Nickel fällt unter Rühren aus Ammonoxalatlsg. sehr schön aus. Die Reduktion wird von 3 Std. bis auf 50 Min. Dauer beschleunigt, wenn aus heißer Lsg., auf 40 Min., wenn aus kalter Lsg. elektrolysiert wird. — Zink: Die Schnellmethode läßt sich auf die Classensche Oxalatmethode des Zinks nicht anwenden, da sie dann zu Schwamm führt. Gute Resultate gibt ein Elektrolyt von $NaCH_3COOH$ und HCH_3COOH. Am schönsten wird der Niederschlag und am genauesten das Resultat aus alkalischer Lsg. bei KCN-Zusatz (Nikathode). — Die Schnellfällung des Kupfers aus salpetersaurer Lsg. mit oder ohne H_2SO_4 gibt befriedigende Resultate. Zur Ausfällung

1) Z. Elch. **10**. 945 bis 953.

der letzten Mengen ist Zusatz von NH_3 nach Exner erforderlich. Die Fällungsdauer wird herabgesetzt von 6 Std. auf 20 Min. — Wismut: Lebhaftes Rühren beschleunigt die Absch. aus salpetersaurer Lsg. und vermindert die Schwammbildung, ohne sie ganz aufzuheben. — Auch bei Kadmium ist die Oxalatlsg. für die Schnellmethode nicht geeignet, da eine Erhöhung der Stromstärke starke Schwammbildung nach sich zieht. Brauchbarer erwies sich die schwefelsaure Lsg., ohne daß sie jedoch die Schwammbildung ganz vermeidet. Fällungsdauer im letzten Falle 10 Min. — Blei: Das Rühren mit erhöhter Stromstärke verringert die Dauer der Elektrolyse aus salpetersaurer Lsg. von 1 Std. auf 15 Min. und beeinflußt das Resultat nicht in nachteiliger Weise. — Silber: Die Schnellmethode beschleunigt die Absch. aus Cyankaliumlsg. ganz bedeutend, die Beschaffenheit des Silbers wird etwas weniger gut. — Die Schnellfällung gibt für Quecksilber in salpetersaurer Lsg. gute Resultate bei gewöhnlicher Temp. und nicht zu hoher Stromstärke (4 Amp.). Dauer 15 Min. statt 45. — Die quantitative Fällung des Antimons in Schwefelnatriumlsg. gelingt unter Beschleunigung bei Fünfwertigkeit des Sb gar nicht und nur unsicher, bei Dreiwertigkeit innerhalb 30 Min. — Zinn: Die Oxalatmethode führte nicht zum Ziele, während die Schwefelammoniumfällung dazu geeignet scheint. — Die durch die Schnellmethode gegenüber der Fällung mit ruhenden Elektroden und Elektrolyten gewinnbare Zeit veranschaulicht übersichtlich die folgende Zusammenstellung wenn man die besten Methoden für jedes Metall in Rechnung zieht.

Metall	Zeit bei Ruhe Stunden	Zeit bei Bewegung Minuten	Zeitverhältnis
Nickel . . .	3	40	4,5 : 1
Zink . . .	2	15	8 : 1
Kupfer . . .	6	20	18 : 1
Kadmium . .	3	10	18 : 1
Blei	1	15	4 : 1
Silber . . .	3	15	12 : 1
Quecksilber .	1 3/4	15	10 : 1
Antimon . .	1 3/4	30	4 : 1
Zinn . . .	6	20	18 : 1

Zum Schluß beschreiben Vff. ein für Analysen mit rotierender Anode geeignetes Stativ (von der Firma Raake in Aachen zu beziehen).

Über die elektrolytische Fällung des Palladiums arbeitete R. Amberg.[1] Schucht[2] hat zuerst Pd gefällt, E. F. Smith und

1) Z. Elch. **10**. 386 bis 387. 2) Berg- u. Hüttenm. Z. **39**. 123 (1880).

H. F. Keller[1] bestimmten das Atomgewicht durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lsg., E. F. Smith[2] schied Pd auch aus phosphorsaurer Lsg. und trennte es von Ir, doch mußten die Pt-Schalen vorher versilbert werden. Joly und Leidié benutzten Fällung aus dem Chlorid zur Atomgewichtsbestimmung.[3] Vf. fand, daß aus 0,1 n. $PdCl_2$ bei 20° der erste Metallanflug bei 0,65 Volt entsteht, nach einiger Zeit tritt aber Superoxyd an der Anode auf, dadurch steigt die Spannung bald so hoch, daß das Metall schwammig wird; dasselbe trat bei Zusatz von Säuren, NH_3 und NaOH ein. Bei weniger als 0,015 Amp. kann man das Metall wägbar bekommen; die Spannung ist in saurer Lsg. dann 1,25 Volt. Bei Erwärmen auf 60° kann man mit 0,04 Amp. arbeiten. Wendet man aber rotierende Anode an (600 bis 650 Umdrehungen), so bleibt das Anodenpotential so niedrig, daß kein Superoxyd entsteht. 1 g Pd läßt sich in 3 Stunden abscheiden; zuerst nimmt man 0,3 Amp., später weniger wegen der steigenden Spannung. Temp. 60 bis 65°. Das Pd läßt sich mit der von Classen für Au angegebenen Lsg. aus der Schale entfernen.

Zum Schluß beschreiben wir einen Versuch von L. H. Ingham[4], der die rotierende Anode bei der Bestimmung der Salpetersäure mit Erfolg benutzte. Die elektrolytische Methode von Vortmann zur Überführung des Stickstoffs in Ammoniak endet mit einer Austreibung des NH_3 durch NaOH und Bestimmung auf diese Weise, Vf. modifiziert die Methode so, daß die Destillation fortfallen kann. Er setzt wie Vortmann $CuSO_4$ hinzu, ohne welches die Reduktion nicht quantitativ ist, und eine bekannte Menge H_2SO_4. Das Cu wird ausgefällt und der Stickstoff dabei zu NH_3 reduziert, durch welches die zugesetzte und die aus dem $CuSO_4$ entstandene H_2SO_4 zum Teil neutralisiert wird. Der Strom wird konst. gehalten und die Spannung beachtet, die beim Ende der Reduktion von 5 auf 7 Volt steigt. Die Lsg. wird dabei gerührt. Nach Beendigung wird die Fl. ohne Stromunterbrechung abgehebert, die Gefäße werden nachgewaschen und die noch vorhandene Säure wird titriert. Aus der Änderung der Azidität läßt sich das entstandene NH_3 und aus diesem die vorhanden gewesene Menge N berechnen. Mit 4 Amp. fand Vf. im KNO_3 13,64 % N nach 25 Min. langer Elektrolyse und 13,83 nach 30 Min.; der richtige Wert ist 13,85. Die Stromstärke ist nicht zu hoch zu wählen, 4 Amp. ergab die besten

1) Am. Chem. J. **12**. 212 (1890).
2) Ib. **14**. 427 u. 435 (1892).
3) C. r. **116**. 147 (1873).
4) Diss. Pennsylvania University; J. Am. Chem. Soc. **26**. 1251 bis 1255.

Werte. Zu schnelles Rühren ist nicht vorteilhaft. Vf. machte Versuche unter sehr vielen verschiedenen Versuchsbedingungen und kam zu dem Resultat, daß bei Gegenwart von etwa 0,5 g KNO_3 zuzusetzen sind: 0,2533 g Cu als $CuSO_4$ 25 ccm n. H_2SO_4; die Elektrolyse ist mit 4 Amp. und 10 Volt zu beginnen, zum Schluß 17 Volt. Möglichst langsame Rührung, Zeit 30 Min. Die Temp. steigt dabei von selbst auf 65°. Zehn Versuche ergaben im Mittel den Wert 13,865.

Indikatoren. — Wir haben über eine Reihe von Versuchen zu berichten, die sich mit der Genauigkeit beschäftigen, mit der sich Säuren oder Basen mit Hilfe von Indikatoren titrieren lassen, und bei denen z. T. elch. Methoden zur Feststellung des $H^{\cdot}$-Gehaltes der untersuchten Fll. verwendet wurden. Die Serie wird eingeleitet durch eine Veröffentlichung von Hans Friedenthal[1] über die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren. Keine der physikochemischen Methoden gestattet die $H^{\cdot}$-Konz. einer Lsg. so schnell und bequem zu bestimmen, wie die Titration mit Hilfe von Indikatoren, wenn man eine größere Anzahl Indikatoren mit versch. Diss-konst. zur Verfügung hat. Man erhält aber nach Ansicht des Vf. mit ihnen nur dann zuverlässige Werte, wenn man über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte bereits orientiert ist. Vf. stellt sich eine Reihe von 17 Aziditätsstufen her durch Verd. von Säure bezw. Alkali und untersucht, bei welcher Stufe der Farbenumschlag bei den Indikatoren Neutralrot, Phenolphtaleïn, a-Naphtolbenzoïn, Alizazinsulfosaures Natrium, Galleïn, Poirriers Blau, Methylviolett, Neutralrot, Methylorange, Kongo, Lacmoid, Lackmus, Rosolsäure und p-Nitrophenol eintritt, wenn die Indikatoren in der Konz. 10^{-4} n. vorhanden sind. Man erhält korrekte Resultate, wenn man zur Prüfung von Lsgg. mit einer $H^{\cdot}$-Konz. $< 1 \times 10^{-7}$ Indikatorbasen verwendet, dagegen Indikatorsäuren für Lsgg. mit einer $H^{\cdot}$-Konz. $> 1 \times 10^{-7}$. Neutralrot ist eine schwächere Base als Anilin, und gestattet Erkennung sehr geringer basischer Abweichungen vom Neutralpunkt. Wünschenswert wäre, um die Reihe zu vervollständigen, eine Reihe von Indikatorbasen mit zunehmender Diss-konst. Die $H^{\cdot}$-Konzz., bei denen der Umschlag stattfindet, geben wir hier nicht wieder, weil die Methode des Vf., durch Verd. oder durch Mischen die Fll. herzustellen, die genaue Kenntnis der $H^{\cdot}$-Konz. nicht gewährleistet.

---

1) Z. Elch. **10**. 113 bis 119.

Der letztgenannte Umstand zwingt, bei Prüfungen der Indikatoren eine Methode zu Hilfe zu nehmen, die Konz. der H˙-Ionen angibt. Eine solche benutzte W. Salesky in einer Arbeit über Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie[1], und zwar bestimmte er die H˙-Konz. im Augenblick des Farbenumschlages durch Messung einer Pt_{H_2}-Elektrode in der Lsg. gegen eine normale H_2-Elektrode. Fig. 92 zeigt die Zelle. Gefäß *A* war mit 1 n. HCl-Lsg. gefüllt. Im Gefäß *B* befand sich eine Lsg. des Indikators. Die Röhren *x* und *y* dienen zur Titration mit Alkali, bezw. Säure. Durch dd_1 leitet man H_2 ein, welcher durch bb_1 entweicht, ee_1 sind Pt-Elektroden. Den Lsgg. auf beiden Seiten wurde Überschuß von $NaNO_3$ zugesetzt, um die Potentialdifferenz an der Berührung beider Fll. zu unterdrücken. Der Farbenumschlag fand sich bei folgenden H˙-Konzz.

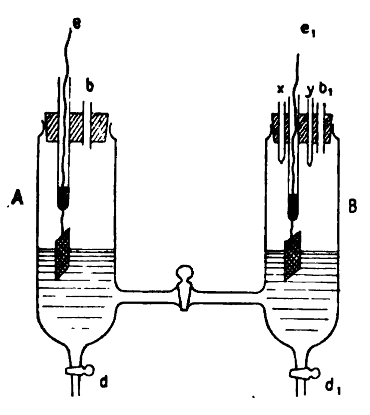


Fig. 92.

Indikatoren	Farbenumschlag	Konzentration der [H˙]-Ionen	Indikatoren	Farbenumschlag	Konzentration der [H]-Ionen
Methylviolett	blau	$2 \cdot 10^{-3}$ n.	Methylorange	gelb	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$ n.
Desgl.	blau	10^{-8} n.			
Benzopurpurin B.	violett	$5 \cdot 10^{-4}$ n.	Desgl.	gelb	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$ n.
			Desgl.	gelb	$1 \cdot 10^{-7}$ n.
Fluoreszeïn	starke Verminderung der Fluoreszenz	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$ n.	Curcuma	gelb	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$ n.
			Phenolphthaleïn	farblos	$1 \cdot 10^{-7}$ n.
			Desgl.	vollkommen rot	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$ n.
Galleïn	rot	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$ n.	Curcumin W.	gelb	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$ n.
Kongorot	blau-violett	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$ n.	Tropäolin 000	gelb	$1 \cdot 10^{-8}$ n.
Rosolsäure	rot	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$ n.	Lackmus	rot	$1 \cdot 10^{-5}$ n.
Alizarin	rot	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$ n.	Desgl.	blau	$1 \cdot 10^{-8}$ n.

Die Konz. der Indikatoren hat geringen oder keinen Einfluß. Methylorange wird durch 0,1 n. Borsäure und durch 10^{-5} n. H˙ kaum gefärbt; scheinbar hat also Borsäure eine H˙-Konz. in der Nähe von 10^{-5}, woraus ihre Diss-konst. sich zu 10^{-9} berechnen würde (Walker fand $1{,}7 \cdot 10^{-9}$).[2] Lackmus ist zum Nachweis von OH′-Ionen dem

1) Z. Elch. **10**. 205 bis 208

2) Überhaupt dürften die Indikatoren zur raschen, annähernden Bestimmung der Stärke sehr schwacher Säuren oder Basen sich eignen (Anm. von Nernst).

Phenolphtaleïn überlegen. — Zur Probe der Richtigkeit der Bestimmung des Empfindlichkeitsgrades der Indikatoren titrierte Vf. Natriumacetat, welches wegen der Hydrolyse schwach alkalisch ist. Die OH'-Konz. ist bekannt und man muß Farbenumschlag in der Acetatlsg. erhalten, wenn man die entsprechende Menge Säure zusetzt. Vf. fand die Rechnung bestätigt. Auf umgekehrtem Wege ergibt sich die H˙-Konz. einer NH_4Cl-Lsg. zu etwa $4 \cdot 10^{-5}$.

Bruno Fels (Studien über die Indikatoren der Azidometrie und Alkalimetrie)[1] unternahm auf etwas anderem Wege

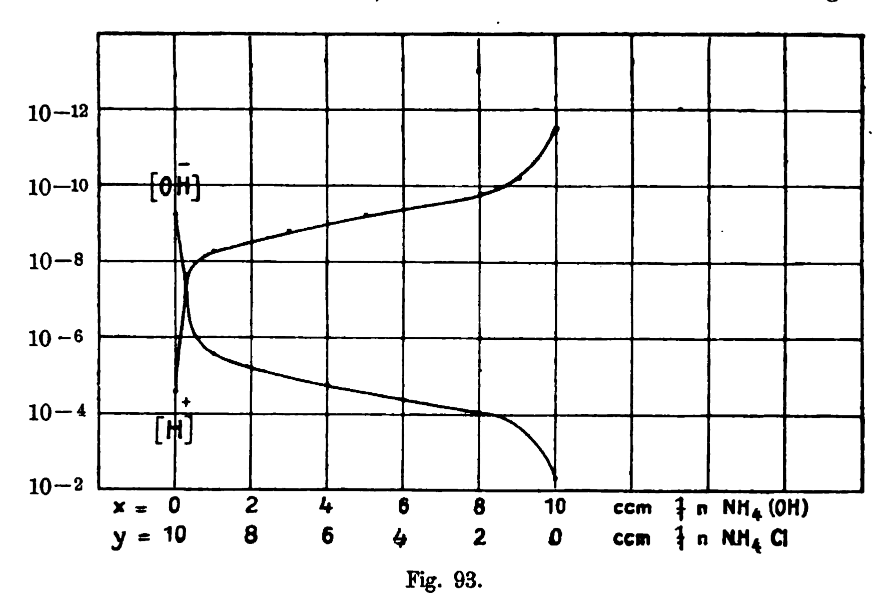


Fig. 93.

eine Bestätigung der Versuche von Salesky. Die Titriermethode versagt oft, weil bei kleinen Konzz. von H˙ oder OH' die unvermeidlichen Fehler zu großen Einfluß bekommen, CO_2 der Luft, Lsl. des Glases, Wägefehler usw. Man tut gut, eine Mischung zweier Stoffe, z. B. $NH_4Cl + NH_3$, zu suchen, in der ein geringes Zuviel oder Zuwenig nur einen kleinen Einfluß auf den Titer hat. Eine solche Mischung ist diejenige von $NH_4OH + NH_4Cl$, in der, wie man an Fig. 93 sieht, die H˙- und OH'-Konz. sich verhältnismäßig wenig ändert, wenn das Mischungsverhältnis zwischen 9 : 1 bis 1 : 9 variiert. Einen anderen Bereich des Azidität gewinnt man, wenn man eine Mischung von CH_3COOH mit CH_3COONa wählt. Setzt man in Fig. 93 statt NH_4OH die Säure und statt NH_4Cl das Acetat, so

1) Z. Elch. **10.** 208 bis 214.

sieht die Figur dieser zweiten Mischung fast genau so aus wie Fig. 93, nur daß OH′ und H˙ zu vertauschen sind. Durch diese beiden Mischungen im Verhältnis 5:5 erhält man also H˙-Konzz. von etwa 10^{-9} resp. 10^{-5}. Das stets in ziemlicher Menge vorhandene undiss. NH_3 resp. CH_3COOH wirkt gleichsam wie eine Reserve, mit deren Hilfe unerwünschte Eingriffe in das Gleichgewicht der Ionen unschädlich gemacht werden. Zur Erzielung noch größerer H˙-Konzz. bei langsam ansteigender Kurve erwies sich die Kombination von o-Phtalsäure mit ihrem Mononatriumsalz als zweckmäßig. Fig. 94 bringt dies zum Ausdruck. Die Säure ist als Boden-

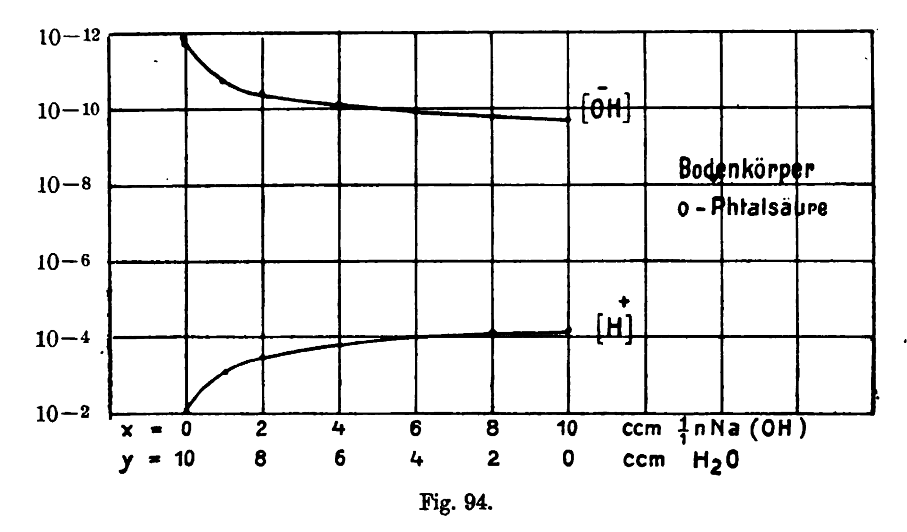


Fig. 94.

körper zugegen, ihre Konz. ist also konst.; das Na-Salz wird durch Zufügung entspr. Mengen NaOH erzeugt. In der Nähe des Neutralisationspunktes liegt die Azidität von Mischungen von p-Nitrophenol (als Bodenkörper) und seinem Na-Salz. Die Figur dieser Mischung ist der Fig. 93 ähnlich, doch liegt der Schnittpunkt schon auf dem geraden Kurventeil und die H˙-Konz. ist etwa 10^{-8}.

Die Farbänderung des Indikators während des Titrierens obiger Fll. wurde durch Beobachtung des Spektrums ermittelt. Wir geben als Beispiel die Beobachtungen beim Phenolphtaleïn wieder, wenn die Nitrophenollsgg. versch. Na-Gehalts als Titerlsgg. dienten. Das Spektrum der gelben Lsg. der Säure und des Na-Salzes ist ein fortlaufendes, sich von Rot bis Grün erstreckendes Band. Bei der Titration mit $^1/_1$ n. Na(OH) wird das Spektrum zwischen Rot und Grün zunächst von einem dunklen Band in zwei Hälften geteilt, bis schließlich die grüne Linie völlig verschwindet. Dieser Punkt entspricht

kräftiger Rotviolettfärbung. Zunächst wurde bis zum gänzlichen Verschwinden des grünen Bandes titriert:

Nr.	ccm H_2O	ccm $^1/_1$ n. Na(OH)	$[H]^{\cdot}$	Mittelwert
1	8,5	6,8	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	
2	4,5	3,0	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$10^{-7,76}$
3	5,0	3,7	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	

Beim Titrieren von Rot bis zum Erscheinen des ununterbrochenen, von Rot bis Grün reichenden Spektrums ergaben sich folgende Werte:

Nr.	ccm H_2O	ccm $^1/_1$ n. Na(OH)	$[H]^{\cdot}$	Mittelwert
1	22	4,5	$10^{-7,46}$	
2	19,5	4,5	$10^{-7,51}$	$10^{-7,51}$
3	17,2	4,5	$10^{-7,56}$	

In ähnlicher Weise wurden die zu folgender Tabelle vereinigten Indikatoren durchversucht.

Indikator	Farbe	$[H]^{\cdot}$	$[H]^{\cdot}$ (Salesky)
Tropäolin 000	orange $\rightleftarrows$ rot	$10^{-11,2}$	10^{-8}
Phenolphtaleïn	rot	$10^{-7,76}$	$10^{-8,5}$
	farblos	$10^{-7,50}$	$10^{-7,87}$
Curcumin W	rot	$10^{-7,62}$	$10^{-7,82}$
Lackmus	blau $\rightleftarrows$ rot	$10^{-6,97}$	10^{-8} / $10^{-7,2}$
p-Nitrophenol	gelb	$10^{-6,74}$	—
	farblos	$10^{-6,13}$	—
Methylorange	gelb	$10^{-5,23}$	$10^{-5,2}$
	orange	$10^{-4,07}$	—
	rot	$10^{-3,3}$	$10^{-2,8}$
Kongorot	rot $\rightarrow$ mißfarben	$10^{-4,41}$	—
	blau $\rightarrow$ mißfarben	$10^{-3,76}$	$10^{-4,23}$
Methylviolett	violett	$10^{-2,38}$	—
	blau	$10^{-2,05}$	$10^{-2,7}$

Mit Ausnahme des Tropäolins ist die Übereinstimmung mit den Versuchen von Salesky befriedigend. Der neue Wert des Tropäolins scheint jedoch richtiger zu sein.

Vf. polemisiert zum Schluß gegen Friedenthal wegen der Unsicherheit der von ihm angenommenen $H^{\cdot}$-Konzz., wegen des Einflusses der Konz. des Indikators (s. w. o.) und wegen der von Friedenthal gestellten Forderung, daß man über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte vorher orientiert sein müsse.

Auf Veranlassung von Friedenthal kontrolliert denn auch E. Salm in einer Arbeit über die Bestimmung des $H^{\cdot}$-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren[1] die von

1) Z. Elch. **10.** 341 bis 346.

Friedenthal aus Leitf-messungen berechneten Konzz. der H'-Ionen durch Potentialmessungen wie Salesky. Die Lsgg. in der Nähe des Neutralisationspunktes gewann Vf. durch Mischen von 0,1 n. Lsgg. von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4, von denen die erste infolge von Hydrolyse schwach sauer, die andere schwach alkalisch reagiert. Der durch diese Mischungen gewonnene Konz-bereich variiert zwischen den H'-Konzz. 10^{-5} und 10^{-9}. Als Elektroden diente mit Pd-Mohr überzogenes Pt. Die so hergestellten und gemessenen Aziditätsstufen wurden benutzt, um die H'-Konzz. zu bestimmen, bei denen die 18 versch. Indikatoren Farbenumschlag erleiden. Zunächst ergab sich das Resultat, daß bei den meisten Indikatoren der Farbenumschlag nicht plötzlich erfolgt, sondern sich oft auf mehrere Zehnerpotenzen der H'-Konz. erstreckt. Diejenigen Indikatoren, bei denen der Umschlag am schärfsten ist, sind Neutralrot, p-Nitrophenol, Alizarin, Alizaringrün, Tropäolin, sulfalizarinsaures Na. Oft erfordert der Farbenumschlag Zeit, was darauf hinzudeuten scheint, daß er nicht auf Ionenrk., sondern auf intramol. Umlagerung zurückzuführen ist (Theorie Bernthsen).[1]

Vf. polemisiert gegen Fels und Salesky in Hinsicht auf das Vorhandensein schwacher Elektrolyte. Auch daß die Konz. des Indikators von Einfluß ist, hält Vf. gegen Fels und Salesky aufrecht, denn bei Zusatz größerer Indikatormengen verwischen sich die Farbennuancen, und der Farbenumschlag ist meist um so schärfer, je verdünnter der Indikator ist.

Eine ganz neue Anwendung der Farbenrkk. zur Ermittelung der Diss-konstt. der Indikatoren beschreibt M. Scholtz in einer Arbeit über gemischte Indikatoren.[2] Titriert man unter gleichzeitiger Anwendung zweier Indikatoren von versch. Diss-konst., z. B. bei der Neutralisation von Säuren mit den Indikatorsäuren p-Nitrophenol und Phenolpthaleïn, so erhält man zunächst die rein gelbe Farbe der Nitrophenol-Ionen und erst bei weiterem Kalizusatz das Rot der Phenolphtaleïn-Ionen. Durch Beobachtung der Aufeinanderfolge der Farbenumschläge läßt sich feststellen, welcher von mehreren Indikatoren die stärkere Säure darstellt. Auch solche Indikatoren, die sowohl in alkalischer, als in saurer Lsg. gefärbt sind, lassen sich häufig gut miteinander vergleichen. So ist die salzsaure Lsg., die Rosolsäure und Lackmus enthält, orangegelb, durch Kalilauge wird sie zuerst rot, dann violett. Daraus folgt, daß Rosolsäure die stärkere Säure ist, das Rot, das sich als Zwischenfarbe einstellt, setzt sich aus dem

1) s. Stieglitz, Jahrb. **10**. 291. 2) Z. Elch. **10**. 549 bis 552.

Rot der Rosolsäure-Ionen und dem Rot des noch nicht ionisierten Lackmusfarbstoffes zusammen. Wird durch weiteren Kalizusatz der Lackmusfarbstoff blau, so paart sich diese Farbe mit dem Rot der Rosolsäure zu Violett. Wäre Lackmus die stärkere Säure, so würde bei der Neutralisation das Gelb der nicht dissoziierten Rosolsäure mit dem Blau der Lackmus-Ionen zusammenwirken und die Zwischenfarbe müßte Grün sein. Dieser Weg versagt meist, wenn beide gleiche Farben annehmen können (Rosolsäure und Jodeosin). In solchem Falle vergleicht man beide mit einem anderen Indikator (z. B. p-Nitrophenol). Vf. hat eine große Reihe von Versuchen angestellt, von denen wir einige typische Beispiele herausgreifen; der zuerst beim Übergang von sauer zu alkalisch sich umfärbende Indikator ist vorangestellt:

Indikatoren	H Cl	Zwischenfarbe	KOH
a) Saure Indikatoren.			
Rosolsäure und Lackmus	orangegelb	rot	violett
Nitrophenol und Phenolphtaleïn	farblos	gelb	rot
Nitrophenol und α-Naphtolbenzeïn	blaßrosa	gelb	grün
Lackmus und Phenolphtaleïn	rot	blau	violettrot
Lackmus und Naphtolbenzeïn	rot	braun	blaugrün
Lackmus und Curcuma	gelbrot	grün	braun
Curcuma und Phenolphtaleïn	gelb	braun	rot
b) Basische Indikatoren.			
Methylorange und Cyanin	rosa	gelb	grün
Tropäolin 00 und Cyanin	rosa	gelb	grün
Tropäolin 00 und Kongo	violett	grün	gelbrot
c) Basische neben sauren Indikatoren.			
Dimethylaminoazobenzol und Rosolsäure	rosa	gelb	rosa
Methylorange und Jodeosin	rot	gelb	rot
Kongorot und Alizarinsulfosäure	grün	orangegelb	rotviolett
Cyanin und Rosolsäure	gelb	blau	violett
Cyanin und Phenolphtaleïn	farblos	blau	violett

Folgendes läßt sich aus den Versuchen folgern: Die Resultate bestätigen das, was man bisher über die Stärke der Indikatoren weiß, zeigen auch unter sich niemals Widersprüche. In bezug auf ihre Stärke als Säure herrscht folgende Reihenfolge: 1. Alizarinsulfosäure, Jodeosin, 2. p-Nitrophenol, 3. Luteol, 4. Hämatoxylin, Rosolsäure, 5. Lackmus, 6. Curcuma, 7. Phenolphtaleïn.

Eine Anzahl anderer Indikatoren lassen sich in ihrer Stellung noch nicht fixieren. Folgendes gibt aber einen Anhalt: Alizarin steht zwischen Nitrophenol und Lackmus; Fluoreszeïn steht zwischen Jodeosin und Lackmus; Tropäolin 00 steht zwischen Luteol und

Lackmus; Cochenille steht über Lackmus; Galleïn steht über Nitrophenol; Lackmoïd steht über Curcuma; Phenazetolin steht über Lackmus; Brasilin steht unter Luteol; α-Naphtolbenzeïn steht unter Lackmus. — Methylorange und Tropäolin sind den basischen Indikatoren zuzuzählen, trotz ihrer amphoteren Natur. Ebenso Kongorot. Die einfachste Deutung der Verhältnisse der amphoteren Indikatoren wird wohl durch die Annahme gegeben, daß die Ionisationsvorgänge an der Stickstoffgruppe von denen an der Sulfosäuregruppe ganz unabhängig sind, daß aber für den Farbenumschlag lediglich diejenigen an der Stickstoffgruppe entscheidend sind. Tropäolin 00, Methyl- und Äthylorange reagieren schneller mit KOH als Cyanin; Cyanin ist also eine stärkere Base als jene. Kongorot ist stärker als Tropäolin. — Eine besondere Erwähnung verdient das Verhalten derjenigen Lsgg., welche neben einem sauren Indikator einen basischen enthalten. Die vom Vf. untersuchten basischen Indikatoren, das Methylorange, Äthylorange, Tropäolin 00, Dimethylamidoazobenzol, Kongorot und Cyanin, verhalten sich den sauren Indikatoren gegenüber sämtlich wie stärkere Säuren, d. h. in allen Fällen, in denen die Zwischenfarbe einen einwandsfreien Schluß gestattet, reagieren beim Neutralisieren der salzsauren Lsg. zuerst die basischen Indikatoren. Ordnet man also die Indikatoren ohne Rücksicht darauf, ob sie basischer oder saurer Natur sind, nach dem Verhalten der gemischten Indikatorlsgg. gegen Kali, so steht das Dimethylamidoazobenzol und die von ihm abgeleiteten Sulfosäuren obenan, dann folgt das Cyanin und dann die sauren Indikatoren in der oben aufgestellten Reihenfolge. Die Reihe beginnt also mit der schwächsten Base und steigt zur stärksten, um von dieser zur stärksten Säure überzuspringen.

Zum Schluß erwähnen wir eine Notiz von A. G. Green und A. G. Perkin[1] über die Konstitution des Phenolphtaleïns. Vff. fanden, daß eine Lsg. von Phenolphtaleïn, die durch einen Überschuß an Alkali gefärbt ist, durch sorgfältiges Zuführen von Essigsäure bei tiefer Temp. vollständig neutralisiert werden kann, bis die Farbe verschwindet. Wird aber die farblose, neutrale Flüssigkeit gekocht, so kehrt die rote Farbe voll wieder, während gleichzeitig die Lsg. alkalisch wird. Wenn die Lsg. angesäuert einige Zeit stehen bleibt oder erwärmt wird, so fällt freies Phenolphtaleïn aus, welches sich in wäss. Alkalilsgg. rot auflöst. Der Punkt, bei dem die Neutralität bei Titration mit Essigsäure eintritt, entspricht der Anwesenheit von karbinolkarboxydsaurem Salz in der Lsg.:

$$C_6H_4(CO_2M) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2.$$

1) Chem. N. 89. 141.

Diese Beobachtungen stimmen nach Ansicht des Vf. nicht überein mit der elektrolytischen Diss-hypothese, seien aber einfach zu erklären durch die Chinoltheorie der Farbenänderung, nach der diese der Umwandlung des Chinoïds in eine Benzolform und umgekehrt zu verdanken sei, entweder durch Anlagerung oder durch Abspaltung von Wasser. Danach wäre die erste Einwirkung eines Alkalis auf freies Phenolphtaleïn (Lakton) wahrscheinlich ein Ersatz des Phenolwasserstoffs durch Alkalimetalle. Dieses Salz ist unstabil und wandelt sich sofort in das gefärbte Chinolsalz

$$C_6H_4(CO_2K) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH):C_6H_4:O$$

um, durch Überführung des Metalles von der Phenol- zu der Carboxydgruppe. Mit Überschuß von Alkali wird dieses Salz durch Anlagerung von KOH in das farblose Carbinolsalz

$$C_6H_4(CO_2K) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OK$$

umgewandelt, und dieses Produkt gibt, mit Essigsäure neutralisiert, die farblose Verbindung: $C_6H_4(CO_2K) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot OH$. Kocht man das letztere Salz, so wird das Alkali frei und das Lakton:

$$CO\left\langle{O \atop C_6H_4}\right\rangle C(C_6H_4 \cdot OH)_2,$$

welches entsteht, wird sofort durch das freie Alkali in die gefärbte Chinolform umgewandelt. Eine ähnliche Erklärung kann man beim Quinolphtaleïn anwenden, dessen Verhaltem dem des Phenolphtaleïns sehr ähnlich ist.

Elektrische Erscheinungen in Gasen, chemische Wirkung von Strahlen und Entladungen; Radioaktivität.

Funkenentladung, Ionisation durch glühende Körper und Flammen.

E. Bouty[1] hat die dielektrische Festigkeit[2] von Argon untersucht und findet sie merklich kleiner als die anderer Gase, auch H_2. Geringe Verunreinigungen bedingen ein starkes Ansteigen des Wertes der dielektrischen Festigkeit, so daß dessen Messung als Kriterium für die Reinheit des Argons verwendet werden kann. Vf. glaubte den niedrigen Wert der Festigkeit als eine Folge der Einatomigkeit

1) C. r. **138**. 616 bis 618. 2) Vgl. Jahrb. **10**. 519.

des Argons betrachten zu dürfen. Diese Annahme wurde durch Versuche mit Hg-Dampf[1], dessen Festigkeit auch sehr klein ist, bestätigt.

A. Wehnelt[2] beschreibt die Erscheinungen beim Austritt von negativen Elektronen aus glühenden Metalloxyden. Der Kathodenfall an Elektroden aus glühenden Metalloxyden ist abnorm klein, sie müssen also einen starken Strom von Elektronen aussenden. Vf. beschreibt die Methode, mittels Oxydkathoden Kathodenstrahlen von sehr geringer Gschw. und großer Stromstärke zu erzeugen. Solche Kathodenstrahlen können über manche bisher dem Experiment nicht recht zugängliche Eigenschaften der Kathodenstrahlen Aufschluß geben. Als Ventilröhren können die Wehneltschen Oxydkathodenröhren zur Umwandlung von hochgespanntem Wechselstrom in Gleichstrom verwendet werden.

Die Flammenleitung behandelt eine zusammenfassende Abhandlung von F. L. Tufts.[3] Die Frage nach der Natur der Ionen, die in Gasen die Leitf. bedingen, läßt sich nach Vf. wohl dahin beantworten, daß die positiven Träger „Radikal"-Ionen sind, während die negativen Träger, wenigstens für einen beträchtlichen Teil ihrer freien Weglänge, Elektronen sind. Dies wird aus der Verschiedenheit der Größenordnung der Beweglichkeiten von Anion und Kation gefolgert. Zur Erklärung der Erscheinungen der elektrischen Leitung durch Flammen sind zwei versch. Hypothesen aufgestellt worden; entweder soll die Ionisierung auf die der Elektrode anliegenden Schichten beschränkt sein (Oberflächenionisation), oder sie soll im ganzen Flammenraum stattfinden (Volumionisation). Beide Hypothesen gestatten die Erklärung der wichtigsten Erscheinungen. Vielleicht sind beide Arten von Ionisation wirksam. Bei der Messung der Leitf. von Flammen wirkt störend stets der hohe Wid. unmittelbar an der Kathode. Dieser kann darauf zurückgeführt werden, daß infolge der großen Beweglichkeit der negativen Ionen die Umgebung der Kathode schnell an Ionen verarmt. Tufts macht diesen Einfluß unschädlich, indem er als Kathoden solche verwendet, die, nach Wehnelt mit Erdalkalioxyden überzogen, negative Ionen in großer Zahl aussenden, sobald sie genügend hoch erhitzt werden.

---

1) C. r. **138**. 1691 bis 1692.

2) Berl. Akad. 1228 bis 1231; Ann. Phys. **14**. 425 bis 468.

3) Jahrb. d. Rad. u. El. **1**. 39 bis 49; daselbst auch Literaturnachweis; F. L. Tufts und J. Starke, Physik. Z. **5**. 76 bis 81, 83 bis 87, 248; H. Starke, Verh. D. phys. Ges. **5**. 364 (1903), **6**. 33; E. Marx, ib. **5**. 441 bis 454, **6**. 121 bis 126; Physik. Z. **5**. 298 bis 300.

In einer weiteren Arbeit untersucht F. L. Tufts[1] die Beziehungen zwischen Leuchten und elektrischer Leitfähigkeit in Flammen. Eine Flamme, in welche ein färbendes Salz, z. B. Li-Salz, hinein zerstäubt wird, wird durch Chloroform entfärbt. Smithells, Dawson und Wilson haben die Leitf. solcher Flammen gemessen und sind zu dem Schluß gekommen, daß die Leitf. mit der Färbung nicht zusammenhängt, durch Chloroform z. B. nicht geändert wird. Vf. wiederholt die Messung mit folgender Anordnung: Zwischen zwei Bunsenflammen, in die Chlornatriumlösung hinein zerstäubt wird und die die Elektroden enthalten, werden drei Schmetterlingsbrenner so eingeschaltet, daß man eine lange, zusammenhängende Flamme hat. In diese Schmetterlingsflammen hinein wird Chlornatriumlsg. zerstäubt, die Leitf. wird gemessen, dann Chloroform hinein zerstäubt und die Leitf. wieder gemessen. Vf. fand z. B., daß die Intensität der roten Linien von Li um 36% durch Chloroform verringert wird, die Stromstärke um 38%. Die Intensität der gelben Linien von Natriumchlorid wird um 22%, die Stromstärke um 27% verringert. Calciumchlorid zeigt Abweichungen. Die Intensität der roten Linien sinkt um 29%, die der grünen um 49%, die Leitf. um 57%. Wahrscheinlich liegt die Ursache hiervon in dem durch Zers. des Chloroforms entstehenden HCl.

Chemische Wirkung von Strahlungen.

E. Warburg und E. Regener (Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper[2]). — Aus früheren Versuchen[3] von Warburg war zu schließen, daß die ozonbildende Wirkung der stillen Entladung nicht den elektrolytischen, sondern den photo- und kathodochem. Wirkungen zuzuschreiben sei. Die photochem. Wirkung ergibt sich daraus, daß kurzwellige Strahlung ozonisierend wirkt. Es wurde untersucht, ob andere chem. Wirkungen der stillen Entladung ebenfalls auf die kurzwellige Strahlung zurückzuführen sind. Desozonisierende Wirkung: Stille Entladung wirkt einerseits auf O_2 ozonisierend, andererseits auf O_3 desozonisierend. Es wurde ein Differentialozonometer hergestellt, bestehend aus Quarz. Um die strahlende Wirkung von Funken zu studieren, wurde in einer Quarzröhre eine 7 mm lange Funkenstrecke zwischen Al-Elektroden erzeugt und durch ein Gebläse die Wärme der Funken abgeleitet. Um die Quarzröhre herum lag die Ozonröhre, es ergab

1) Physik. Z. 5. 157 bis 158.
2) Berl. Akad. 40. 1228 bis 1231.
3) Jahrb. 10. 518.

sich Desozonisierung, die aber aufhörte, sobald die Funkenstrecke von einer Glasröhre umschlossen wurde. Das ist ein Beweis, daß die Wellenlänge der desozonisierenden Strahlen unter 0,3 μ liegt. Kurven, die als Abszisse Zeit, als Ordinate Ozongehalt des Sauerstoffs haben, eine aufgenommen mit ozonhaltigem, die andere mit ozonfreiem Sauerstoff, konvergieren und treffen sich bei ungefähr 2,2 % Ozon, d. h. bei diesem Ozongehalt ist ozonisierende und desozonisierende Wirkung der Funkenstrahlung ungefähr gleich. Dieser Gleichgewichtspunkt ist natürlich abhängig von der Beschaffenheit des Quarzglases, d. h. von der Durchlässigkeit desselben für die ozonisierenden und desozonisierenden Strahlen. $2\,NH_3$ wird fast vollständig (bis 3 %) durch stille Entladung zerlegt, dieselbe Rk. wird durch kurzwellige Strahlen hervorgebracht. Ebenso gelang die Zerlegung von Stickoxyd und Stickoxydul (letzteres zu NO_2) mit Hilfe der Funkenbestrahlung.

J. K. Clement[1] (Bildung von O_3 bei hoher Temperatur) leitete O_2 an Nernstschen Glühkörpern, ferner an elektrolytischem Bogenlicht vorbei, außerdem durch Röhren glühender Elektrolytkörper. Da die O_3-Bildung aus O_2 eine endotherme Rk. ist, müßte O_3 mit steigender Temp. beständiger werden und bei sehr hoher Temp. freiwillig aus O_2 entstehen. Die Gase wurden durch KJ-Lsg. geleitet und ergaben Oxydation; aber es zeigte sich, daß diese durch Stickstoffoxyd hervorgerufen war. Die Oxydation bleibt aus, wenn man stickstofffreien O_2 verwendet. Demnach scheinen alle bisherigen Veröffentlichungen über die O_3-Bildung bei höherer Temp. auf einem Irrtum zu beruhen. Vf. bestimmte die Zerfallsgeschw. von O_3 und fand, daß die Rk. bimol. ist, aber nicht der Gleichung $O_3 = O_2 + O$, sondern der Gleichung $2\,O_3 = 3\,O_2$ entspricht. Die van't Hoffsche Formel $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$ gibt gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. Für 1000° ergab sich, daß der O_3-Gehalt in etwa 0,0007 sec. von 1% auf 0,01% sinkt. Wenn also O_3 wirklich bei 2200° gebildet wird, so zerfällt es beim Verlassen dieser heißen Zone so schnell, daß es nicht mehr nachweisbar bleibt.

M. Trautz[2] berichtet über neue Luminiszenzerscheinungen. Nach Vf. kann fast jeder Vorgang zum Leuchten gebracht werden, wenn nur die Rk-geschw. groß genug ist; besonders sollen ziemlich alle Oxydationen organischer Substanzen von Leuchterscheinungen begleitet sein. Die Lichtintensität ist cet. par. annähernd proportional

1) Ann. Phys. **14**. 334 bis 353.
2) Z. Elch. **10**. 593 bis 596.

der Rk-gschw. In einigen Fällen sollen bei der Rk. Strahlen ausgesandt werden, die schwarzes Papier durchdringen. Fluoreszenz von Schirmen oder Leitendwerden der Luft konnte nicht beobachtet werden. Vf. faßt die Luminiszenz bei chemischen Prozessen gewissermaßen als Umkehrung photochemischer Prozesse auf. — Die ganzen Erscheinungen werden in einer späteren Publikation von P. Scharigin weiter behandelt werden.

E. Bose (Die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen[1]) hat die prinzipiell wichtige Frage untersucht, ob man die chemische Wirkung von Kathodenstrahlen als eine elektrolytische auffassen kann. Vf. bestrahlte zu dem Zweck eine sehr konzentrierte Kalilauge mit intensiven Kathodenstrahlen. Die von den Strahlen transportierte Elektrizitätsmenge wurde gemessen und die Zersetzungsgase abgepumpt. Es zeigte sich, daß die Zersetzungsgase zum größten Teil aus Knallgas bestanden, jedoch war stets ein Überschuß von H_2 vorhanden, die Menge des H_2 war aber viel größer, als man nach dem Faradayschen Gesetze erwarten sollte. Vf. ist der Ansicht, daß eine elektrolytische Wirkung tatsächlich besteht, daß sie aber überlagert wird von der Wirkung, die durch die große kinetische Energie der Elektronen ausgeübt wird. Durch diese wird der H_2O-Dampf zersetzt; der Überschuß von H_2 wird durch die höhere Absorption des O_2 im Elektrolyten erklärt. In der Diskussion zu dem Vortrage von Bose bemerkt W. Kaufmann, daß die Anwendung der langsamen Kathodenstrahlen, wie sie etwa von glühenden Oxydkathoden ausgesandt werden, am leichtesten zu übersichtlichen Resultaten führen dürften. Für die Elch. wichtig wären solche Versuche, weil sie beweisen würden, daß eine unangreifbare Elektrode nicht anders wirkte, als eine Quelle von Elektronen.

G. C. Schmidt[2] (Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd) hatte in einer früheren Arbeit[3] die Fluoreszenz von Oxyden auf das Vorhandensein einer festen Verb. zwischen dem Oxyd und den in ihm enthaltenen Verunreinigungen zurückgeführt. Tafel[4] hatte dieser Erklärung widersprochen und die bei der Bestrahlung auftretende Farbänderung als Beweis für die Umwandlung in eine andere Modifikation aufgefaßt. Vf. prüfte die Versuche von Wien und Tafel an Al_2O_3 und ZnO nach. Al_2O_3 fluoresziert gewöhnlich rot; Vf. glaubt, daß dies durch

1) Z. Elch. **10**. 588 bis 593; Z. wiss. Phot. **2**. 223 bis 227; Phys. Z. **5**. 329 bis 331.
2) Ann. Phys. **13**. 622.
3) Ib. **9**. 707 (1902). } Jahrb. **10**. 508 bis 509.
4) Ib. **11**. 613 (1903). }

Verunreinigung mit Chromoxyd hervorgerufen wird. Entfernung des Chroms bei der Reinigung des Al_2O_3 gab nicht fluoreszierendes Al_2O_3, das nach Zufügung einer kleinen Chrommenge wieder die rote Fluoreszenz zeigte. ZnO fluoresziert gelb bis gelbgrün. Sorgfältig von Cd befreites ZnO fluoreszierte nicht. Da weder ZnO noch CdO fluoresziert, so fluoresziert auch die Mischung nicht; erst wenn man durch kräftiges Glühen Gelegenheit zur Bildung einer festen Verb. gibt, erscheint die Fluoreszenz. Ob die von Tafel beobachtete Braunfärbung der festen Lsg. von ZnO und CdO durch Druck mit der durch Kanalstrahlen erzeugten identisch sei, müsse erst noch nachgewiesen werden. J. Tafel[1] (Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf ZnO) erkennt die Beweiskraft der Schmidtschen Versuche nicht an und hält seine Ansicht aufrecht.

N-Strahlen. Hierüber liegt eine außerordentlich große Anzahl von Abhandlungen, etwa 100, vor, die sich vor allem auch mit der physiologischen Wirkung der N-Strahlen und den sog. physiologischen N-Strahlen beschäftigen. Ein Ref. würde im Rahmen dieses Jahrbuches nicht möglich sein, besonders nicht, so lange Berichte wie der von Wood[2] unwidersprochen bleiben. Die Arbeiten selbst sind zum allergrößten Teil in den C. r. **138** und **139** publiziert.

Radioaktivität.

Radioaktive Umwandlungen. — Von den vielen Hunderten von Arbeiten, die über Radium und radioaktive Erscheinungen veröffentlicht sind, erregen besonderes Interesse diejenigen, die sich mit den radioaktiven Umwandlungen beschäftigen. Das sind in erster Linie diejenigen, die nachweisen, daß bei der Zers. von Ra-Emanation He entsteht; sodann diejenigen, die die bei radioaktiven Prozessen auftretende Wärmetönung studieren; und drittens die vielleicht interessantesten, die sich mit der näheren Untersuchung der versch. stufenweise erfolgenden Umwandlungen der radioaktiven Elemente beschäftigen.

Radium — Helium. — Zu der Entdeckung des Heliums in den Zers-gasen des Ra führte das Studium der Emanation (Exradio nach Ramsay[3]) und speziell die Versuche, das Spektrum der Emanation festzulegen. Erhitzt man ein mehrere Monate altes Ra-Präparat,

1) Ann. Phys. **14**. 206 bis 207.
2) Phys. Z. **5**. 789.
3) Jahrb. d. Rad. u. El. **1**. 132.

so erhält man Spuren eines sehr stark r. a.[1] Gases, dessen Atomgewicht nach Diffusionsversuchen auf ca. 160 geschätzt wird, das in flüssiger Luft kondensiert werden kann, das allen chem. und physik. Behandlungen gegenüber sich passiv verhält. Dies Gas erzeugt die Erscheinungen der sogen. induzierten R. A.

Die physik. Eigenschaften der Emanation, die sie als Gas definieren, wurden von Rausch von Traubenberg (Über die Gültigkeit des Daltonschen bezw. Henryschen Gesetzes bei der Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswassers und der Radiumemanation durch versch. Fll.[2]), F. Wallstabe[3] (Diffusion von Ra-Emanation in Fll.), F. Himstedt und anderen studiert; vgl. dazu das zusammenfassende Ref. Himstedts (Die gasförmigen Eigenschaften der Emanation r. a. Substanzen[4]).

Da die Emanation sich in jeder Beziehung wie ein chem. träges Gas verhielt, so suchte man ihre Eigenschaften genauer zu bestimmen; sie schien der Gruppe der Edelgase verwandt zu sein. Ramsays Bemühungen, das Emanationsspektrum festzulegen, hatten zunächst nicht den gewünschten Erfolg; in den Röhren, die das Emanationsspektrum hätten zeigen sollen, traten wohl ganz im Anfang fremde Linien auf, doch verschwanden diese sehr bald, um die He-Linien immer deutlicher sichtbar werden zu lassen. (S. weiter unten.) Erst neuerdings gelang es Sir William Ramsay und J. Norman Collie[5], das Spektrum der Emanation einwandsfrei zu beobachten. Von den beobachteten Linien verschwand allerdings eine Anzahl nach kurzer Zeit; doch konnten die Hauptlinien in mehreren Versuchen übereinstimmend (auf 4 A. E. genau) beobachtet werden. (Tabellen l. c. p. 473 und 475.)[6] Nach einiger Zeit (bei versch. Versuchen versch., nach einigen Tagen bis Wochen) traten in der die Emanation enthaltenden Röhre die He-Linien auf. Dieses Auftreten der He-Linien wurde in einer Reihe von ausführlichen Publikationen beschrieben und die Tatsache kann jetzt wohl als feststehend betrachtet werden. Zunächst haben Sir William Ramsay und F. Soddy[7]

1) In den folgenden Seiten allgemein zur Abkürzung: r. a. = radioaktiv, R. A. = Radioaktivität usw.

2) Physik. Z. **5**. 130 bis 134.

3) Diss. Halle (1903); Jahrb. **10**. 523.

4) Jahrb. d. Rad. u. El. **1**. 138 bis 146.

5) Proc. Lond. R. Soc. **73**. 470 bis 476.

6) Das Spektrum der Emanation zeigt, wie Baxendall in einem Brief an Ramsay (Nat. **70**. 222) mitteilt, eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Spektrum der Sterne vom „bright line stars"-Typus.

7) Proc. Lond. R. Soc. **73**. 346 bis 358; Z. physik. Chem. **48**. 682 bis 696; Physik. Z. **5**. 349 bis 356; Chem. N. **89**. 255 bis 258, 266 bis 267; C. r. **138**. 1388 bis 1394; Jahrb. d. Rad. u. El. **1**. 127 bis 133.

(Weitere Versuche über die Bildung von He aus Ra) die früher beschriebenen Versuche[1] in möglichst exakter Form in einem komplizierten Miniaturglasapp. wiederholt. Der App. wurde mit O_2 sauber ausgewaschen. Das aus einer Lsg. von 20 bezw. 60 mg $RaBr_2$ entw. Gas wurde über eine elektrisch geglühte, z. T. oxydierte Cu-Spirale geleitet, um das Knallgas und etwa im Überschuß vorhandenen H_2 zu vernichten, dann zur Absorption des H_2O über P_2O_5. Der Gasrest wurde in eine Spektralröhre gebracht und das Spektrum beobachtet. Neben dem stets vorhandenen CO-Spektrum (aus den gefetteten Hähnen stammend) wurde deutlich die D_3-Linie des He gefunden. — Bei einem weiteren Versuch wurde das Fett vermieden und die Emanation in einer mit flüssiger Luft gekühlten Glasspirale kondensiert, nachdem sie eine Cu-Spirale, eine Kalilsg., festes Kali und P_2O_5 passiert hatte. Dann wurden die überflüssigen Appp-teile abgeschmolzen und nach dem Erwärmen die Emanation durch nachsteigendes Hg in die Spektralröhre getrieben. Es zeigte sich ein helles grünes Spektrum (das der Emanation) ohne die He-Linien; am folgenden Tage war D_3 sichtbar, nach fünf Tagen auch die grüne, zwei blaue und eine violette Linie, deren Identität mit den He-Linien mit Hilfe eines He-Vergleichsspektrums konstatiert werden konnte.

R. Schenck[2] möchte die Emanation für Ozon halten, mit dem sie einige äußerliche Ähnlichkeit hat (nahe beieinander liegende Siedepunkte, Wärmetönung). Das He könnte in der Laboratoriumsluft vorhanden gewesen sein, sich in dem Ozon gelöst haben und bei dessen Zers. wieder erschienen sein. Diese Bemerkung veranlaßte Th. Indrikson[3], den Versuch von Ramsay und Soddy in einem Laboratorium zu wiederholen, in dem niemals mit He gearbeitet worden ist. Vf. fand zunächst ein Emanationsspektrum, in dem nach einigen Tagen die gelbe He-Linie, später auch die übrigen beobachtet werden konnten.

F. Himstedt und G. Meyer (Über die Bildung von He aus der Ra-Emanation[4]) haben ebenfalls die Ramsayschen Versuche mit allen Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Sie machen darauf aufmerksam, daß das He bei der Ra-Darst. aus den Uranerzen mitgeschleppt sein könnte. Das He könnte also in der Spektralröhre schon von Anfang an vorhanden, aber sein Spektrum von dem der

---

1) Proc. Lond. R. Soc. **72**. 204 (1903); Z. physik. Chem. **47**. 490 bis 494 (1903); Jahrb. **10**. 56.

2) Berl. Akad. Ber. **13**. 37 bis 45.

3) Physik. Z. **5**. 214 bis 215; Ecl. el. 320.

4) Freiburg. Naturf. Ges. **14**. 222; Ann. Phys. **15**. 184 bis 192.

Emanation in der ersten Zeit verdeckt gewesen sein, und erst sichtbar geworden, nachdem die Emanation durch Absorption oder Rk. von den Gefäßwänden aufgenommen wäre.

Vff. brachten 50 mg reinstes Gieselsches $RaBr_2$ in ein U-Rohr und evakuierten. Die Emanation wurde in einem mit flüssiger Luft gekühlten Spektralrohr kondensiert und mit sorgfältig getrocknetem H_2 ausgewaschen. Dann wurde das Spektralrohr abgeschmolzen; es enthielt, seinem starken Leuchten nach zu urteilen, sehr viel Emanation, aber erst nach zwei Monaten erschien zum ersten Male die D_3-Linie, nach fünf Monaten auch die rote, gelbe, grüne und blaue He-Linie. Ein zweiter Versuch gab das gleiche Resultat. Ein dritter Versuch wurde in folgender Weise angestellt: $RaSO_4$ wurde bei Weißglut in einem Quarzrohr geglüht, mehrfach mit H_2 gewaschen und dann bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Pumpe evakuiert, und das Quarzrohr mit Spektralrohransatz abgeschmolzen. Jetzt befand sich also im äußersten Vakuum ein $RaSO_4$-Präparat, das durch Glühen von allen okkludierten Gasen befreit und mehrfach mit H_2 gewaschen war. Nach drei Wochen erschienen die He-Linien.

Auch P. Curie und M. Dewar (Prüfung der von $RaBr_2$ eingeschlossenen oder entwickelten Gase[1]) bestätigen die Ramsaysche Entdeckung. 0,4 g $RaBr_2$ in einem evakuierten Gefäß eingeschlossen entw. in drei Monaten sehr viel H_2, wahrscheinlich der Zers. der nicht absorbierten Feuchtigkeit entstammend. Nach Reinigung von H_2 und N_2 wurde das Präparat längere Zeit in einem zugeschmolzenen Quarzrohr aufbewahrt; spektroskopische Untersuchung ergab dann die Anwesenheit von He.

Wärmeentwicklung bei radioaktiver Umwandlung. — Die von Curie und Laborde[2] entdeckte Eigenschaft des Ra, dauernd einen außerordentlich großen Betrag von Wärme abzugeben, ist nochmals genau untersucht worden. J. Precht (Die Wärmeabgabe des Ra[3]) benutzt zur Messung ein hochempfindliches Eiskalorimeter. Aus drei Beobachtungsreihen ergibt sich als Mittelwert für die Wärmeentw. von 1 g $RaBr_2$ 61,2 cal. pro Stunde, mit einem mittleren Fehler von etwa 1%. Je nachdem man das Atomgewicht des Ra mit Runge und Precht[4] zu 258 oder mit Mme Curie[5] zu 225 annimmt[6], erhält man pro 1 g Ra 98,8 bezw. 113 cal. in der Stunde.

1) C. r. 138. 190 bis 192; J. de phys. 3. 193 bis 194; Chem. N. 89. 85.
2) Jahrb. 10. 530.
3) Verh. phys. Ges. 6. 101 bis 103.
4) Jahrb. 10. 526 bis 527. 5) Ib. 10. 527. 6) Vgl. darüber S. 548.

R. Ångström[1] erhält nach ähnlichen Methoden den Wert 101 bezw. 117 cal. in der Stunde.

F. Paschen (Über die γ-Strahlen des Ra[2]) glaubte gefunden zu haben, daß die beobachtbare Wärmemenge sehr wesentlich zunimmt, wenn man dafür sorgt, daß auch die γ-Strahlen, die aus den gewöhnlichen Kalorimetern fast ungeschwächt entweichen, im Kalorimeter mit absorbiert werden. Doch hat Vf. selbst in einer späteren Publikation[3] diese Resultate zurückgezogen, weil sie durch schwer vermeidbare Beobachtungsfehler erklärt worden seien.

Betrachtungen über die Ursache der Wärmeentw. und einige seltsame Beobachtungen veröffentlicht N. Hesehus.[4] Vf. denkt sich die Wärmewirkung durch Absorption bez. Kondensation des ausgestrahlten Teilchens am bestrahlten Körper, oder durch chem. Vorgänge in letzterem hervorgebracht. Die Versuche, die allerdings wohl eine Nachprüfung erfordern, sind folgende: Ein der Ra-Strahlung ausgesetztes Thermoelement zeigt zunächst eine Temp-erhöhung (bis zu 0,6°) gegenüber einem gleichen nicht bestrahlten; allmählich soll es aber, trotz weiterer Bestrahlung, wieder die Temp. der Umgebung annehmen, es soll also unempfindlich gegen die Strahlung geworden sein. Ist ein Körper aktiviert, so soll er zunächst, wenn er sich selbst überlassen wird, eine (bis zu 0,1°) niedrigere Temp. als die Umgebung zeigen, um allmählich mit dem Abklingen der induzierten R. A. wieder die Temp. der Umgebung anzunehmen. (Zu diesem letzten Versuch vgl. die unten referierte, zum gegenteiligen Resultat führende, Mitteilung von Schuster.)

E. Rutherford und H. T. Barnes (Wärmeeffekt der Ra-Emanation)[5] haben die wichtigste Untersuchung auf diesem Gebiet gemacht. Frühere Versuche von Rutherford und Soddy (vgl. unten S. 546) hatten gezeigt, daß man die Strahlen, die ein „im r. a. Gleichgewicht" befindliches Ra-Präparat aussendet, in 3 Klassen teilen kann.

1. Eine weder durch physik. (Erhitzen u. dgl.) noch durch chem. Einwirkung (z. B. fraktionierte Fällungen) von dem Präparat abtrennbare Strahlung, die etwa 25% der Gesamtstrahlung ausmacht (nur α-Strahlen).
2. Die Strahlung der im Präparat eingeschlossenen oder absorbierten Emanation (ebenfalls nur α-Strahlen)

---

1) Ark. Mat., Astr. och Fys. **1**. 523 bis 528.
2) Physik. Z. **5**. 563 bis 568. 3) Ib. **6**. 97.
4) J. russ. phys. Ges. **35**.; Phys. T. 525 bis 530 (1903); Beibl. **28**. 593.
5) Phil. Mag. **7**. 202 bis 219.

3. Die Strahlung der von der Emanation im Präparat selbst erzeugten reduzierten R. A. (α-, β-, γ-Strahlen).

2. und 3. zusammen bilden 75% der Gesamtstrahlung, wie sich durch vergleichende Messungen an alten (d. h. mit Emanation und induzierter Aktivität gesättigten) und frischen (durch Ausglühen „entemanierten" Präparaten feststellen ließ. Vff. stellten sich nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob ähnliche Erscheinungen sich auch bezüglich der Wärmeentw. beobachten ließen. Da man auf sehr kleine Effekte gefaßt, und darauf bedacht sein mußte, daß sehr bald nach Einführung der zu untersuchenden Präparate in das Kalorimeter die Temp-verteilung konstant würde, so wurden die Appp. folgendermaßen konstruiert. Als Kalorimetergefäß diente ein dünnes Glasröhrchen, das sich in einem Luftbade von konstanter Temp. befand (im Innern eines großen Wasserreservoirs). Das Glasröhrchen trug innen, mit der Wand an einzelnen Stellen verschmolzen, einen feinen Pt-Draht, der die Innenwand möglichst gleichmäßig und vollständig überzog. Dieser Pt-Draht diente als Wid-thermometer, sein Wid. wurde mit dem eines unter gleichen Bedingungen im selben Wasserreservoir befindlichen zweiten Kalorimeters verglichen. Die Resultate waren äußerst interessant. Frisch entemaniertes $RaBr_2$ entw. eine beträchtlich geringere Wärmemenge, die nach einigen Stunden noch weiter auf etwa 25% des ursprünglichen Betrages gesunken war. Von diesem Minimum an wuchs die Wärmeentw. regelmäßig an, bis nach Verlauf eines Monats fast der ursprüngliche Wert wieder erreicht war. Von der anfänglichen Unregelmäßigkeit abgesehen stieg die Wärmeentw. an nach einer Formel von der Form:

$$W_t = W_\infty (1 - e^{-\lambda t}).$$

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob sich in der aus dem Präparat entfernten Emanation die verloren gegangenen 75% wiederfinden ließen. Um dies zu untersuchen, wurde die aus dem Präparat ausgetriebene Emanation in einem mit fl. Luft gekühlten Glasröhrchen kondensiert, das Röhrchen zugeschmolzen und möglichst bald ins Kalorimeter gebracht. Die Wärmeentw. dieses Emanationsröhrchens stieg einige Stunden lang an, um dann im Verlauf von etwa einem Monat in einer Exponentialkurve auf sehr kleine Werte zu fallen. Durch Ausblasen der Emanation aus dem Glasröhrchen ließ sich zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der Wärmeentw. der induzierten R. A. zuzuschreiben ist. (Vgl. dazu das folgende Ref. über die Versuche von Schuster.)

Besondere Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob die ganze vom Präparat ausgetriebene Emanation in dem Röhrchen

kondensiert war, bezw. um die durch die kleinen unvermeidbaren Verluste nötig werdenden Korrektionen zu bestimmen. Dann ließ sich feststellen, daß die Zunahme der Wärmeentw. des entemanierten Präparats, und die Abnahme bei der aus dem Präparat gewonnenen Emanation in der Weise miteinander verknüpft waren, daß die von beiden entw. Gesamtwärme zeitlich konstant blieb. Es ist dies eine Bestätigung der Rutherfordschen Desaggregationstheorie. Aus der Übereinstimmung dieser Resultate mit solchen, bei denen die Intensität der von Präparat bezw. Emanation ausgesandten α-Strahlung mit Hilfe der durch diese erzeugten Ionisation gemessen wurde, schließen Vff., daß die wesentliche Quelle der Wärmeentw. die ausgesandten α-Strahlen seien. Diese werden in den Kalorimeterwänden vollständig absorbiert.

Vff. geben dann noch einige Daten an, um die hier in Betracht kommenden enormen Energiemengen der Vorstellung näher zu bringen. 1 ccm Emanation würde während seines Lebens eine Wärmemenge von etwa 4×10^6 g/cal. ausgeben, einen Betrag, der wahrsheinlich ausreichen würde, die Wände der einschließenden Glasröhre zu Rotglut zu erhitzen, wenn nicht zu schmelzen.

1 kg Emanation, wenn soviel je gesammelt werden würde, würde anfangs eine Energiemenge ausgeben, die 25000 PS. entspräche; während seines ganzen Lebens würde das kg Emanation insgesamt 150000 Pferdekrafttage liefern, wenige Kilogramm würden dann genügen, um einen Dampfer über den Atlantischen Ozean zu treiben.

C. Liebenow[1] berechnet, daß die Erde insgesamt höchstens 1×10^{11} kg Ra enthalten kann; andernfalls müßte ihre Temp. dauernd noch zunehmen. 1 cbm würde dann höchstens 10^{-4} mg enthalten. Vf. schließt daraus, daß das Ra wesentlich in den oberen Schichten der Erde enthalten sei.

Schuster[2] glaubte aus dem Wortlaut der ersten Publikation von Rutherford und Barnes schließen zu müssen, daß die Vff. eine mögliche Beteiligung der induzierten R. A. an dem studierten Phänomen außer Acht gelassen hätten; er macht darauf aufmerksam, daß diese möglicherweise eine ganz bedeutende Rolle dabei spielen könne und teilt einen zu dem Zweck angestellten Versuch mit.[3] Zwei Thermoelemente werden unter gleichen Bedingungen gehalten, so daß sie gegeneinandergeschaltet sich kompensieren. Das eine Element wird auf hohes negatives Potential geladen und in einem Emanation enthaltenden Raume exponiert; dadurch wird es indu-

1) Physik. Z. 5. 625 bis 626. 2) Nat. 69. 5. 3) Ib. 69. 55.

ziert r. a. Nach der Aktivierung zeigt dies Thermoelement eine bis $^1/_2{}^0$ höhere Temp. an.

Das auffälligste Resultat der Beobachtung von r. a. Umwandlungen ist bereits erwähnt worden, die Bildung von Helium. Hier sollen jetzt die Untersuchungen besprochen werden, die zeigen, daß bei der Zers. der r. a. Substanzen eine Reihe von deutlich erkennbaren Zwischenstufen auftritt. Die dabei in Betracht kommenden Arbeiten sind höchst interessant, nicht nur wegen der überraschenden Resultate, sondern auch besonders wegen der darin zutage tretenden glänzenden Experimentierkunst der Vff., die eine ganze Klasse von chem. Substanzen der Untersuchung zugänglich gemacht haben.

Es war schon lange bekannt, daß die R. A. der Emanation und der induzierten R. A. mit der Zeit abnimmt. Genaue Versuche von Curie und Danne hatten ergeben, daß die Abnahme nach einem logarithmischen Gesetze erfolgt, und zwar sinkt die R. A. der Emanation[1] in etwa 4 Tagen, die der induzierten R. A.[2] in etwa 28 Minuten auf den halben Wert. Die chem. Rk., deren Begleiterscheinung die R. A. ist, muß demnach eine monomol. sein; die R. A. ist der Rk-geschw. proportional, und läßt sich durch eine Gleichung von der Form: $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ darstellen. Die Konst. λ heißt nach J. Stark (Gesetz und Konstanten der r. a. Umwandlung[3]) die „Wandlungskonst." der betr. r. a. Substanz, der reziproke Wert $\frac{1}{\lambda}$ ist, wie sich leicht zeigen läßt, die mittlere Lebensdauer der einzelnen Atome der r. a. Substanz. In der Literatur wird außer der Wandlungskonst. λ und der mittleren Lebensdauer $\frac{1}{\lambda}$ häufig zur Charakterisierung der Rk-geschw. auch die Zeit angegeben, in der die Hälfte der Substanz umgewandelt wird (T). Diese Zeit ist der mittleren Lebensdauer proportional: $T = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln 2$. Für die graphische Darstellung der R. A. als Funktion der Zeit ist es am übersichtlichsten, als Ordinate den ln der Aktivität, als Abszisse die Zeit aufzutragen. Die so entstehenden Kurven sind gerade Linien, deren Neigungswinkel eine sehr einfache Berechnung von λ gestattet, vorausgesetzt natürlich, daß das Exponentialgesetz gültig ist. Das eingehende Studium dieser Erscheinungen zeigte nun, daß das einfache Gesetz häufig nicht streng erfüllt ist.

---

1) Jahrb. **10**. 523.
2) Ib. **10**. 525.
3) Jahrb. d. Rad. u. El. **1**. 1 bis 11.

P. Curie und J. Danne[1] beobachteten das Gesetz, nach dem die von Ra-Emanation auf festen Körpern induzierte R. A. verschwindet. Die R. A. verschwindet nach einem logarithmischen Gesetz, wenn der zu aktivierende Körper lange Zeit der aktivierenden Emanation ausgesetzt gewesen ist; doch ist das Gesetz erst genau erfüllt für die Beobachtungen, welche mindestens etwa 2 Std. nach Schluß der Aktivierung gemacht werden. Vff. fanden nun, daß die ganze Kurve von Anfang an sich darstellen läßt durch eine Gleichung von der Form:

$$J = J_0(k_2 e^{-bt} + k_3 e^{-ct}).$$

Eine Gleichung von dieser Form läßt sich theoretisch folgendermaßen erklären[2]: Auf den aktivierten Körpern entsteht durch die Einwirkung der Ra-Emanation eine Substanz B, die sich in monomol. Umwandlung, die durch die Wandlungskonst. b definiert ist, in eine Substanz C verwandelt, die ihrerseits durch eine monomol. Rk. (Wandlungskonst. c) in irgend einen nicht r. a. Körper übergeht. Die Vff. wenden diese Rutherfordsche Desaggregationstheorie auf ihre Versuche an. Es ist nun noch fraglich, ob beide in Betracht kommenden Rkk. r. a. sind, oder nur eine. Eine Entscheidung dieser Frage zu treffen, erlaubt die Vergleichung der Absolutwerte von $k_2 k_3 b c$. In letzterem Falle muß zwischen den Konstt. die Beziehung bestehen $k_3 = \frac{b}{b-c}$, $k_2 = \frac{c}{c-b}$. Diese Beziehung fanden Vff. in der Tat bestätigt. Sie schließen deshalb aus ihren Beobachtungen, daß die Umwandlung des Körpers B in C ohne r. a. Erscheinungen vor sich geht, daß dagegen die Umwandlung von C in zunächst unbekannte Produkte eine r. a. ist. Eine genaue Untersuchung der Erscheinung während der ersten Minuten des Abklingens der R. A. zeigte, daß man noch eine dritte Substanz A annehmen müsse, die sich sehr schnell (die Hälfte in etwa 3 Min.) unter r. a. Erscheinungen in B verwandelt. Wesentlich für die Beurteilung der Sicherheit dieser Resultate ist die Tatsache, daß man die 3 Substanzen durch geeignete Operationen zu trennen vermochte. Auf einem über 600° C. erhitzten Draht[3] bleibt nur die Substanz C zurück; die R. A. eines so behandelten Drahtes nimmt genau nach einem einfachen Exponentialgesetz ab.

1) C. r. **138**. 683 bis 686, 748 bis 751.

2) Vgl. dazu auch die theoretischen Bemerkungen von J. Stark, Jahrb. Rad. u. El. **1**. 1 bis 11, und F. Soddy, Nat. **69**. 418 bis 419.

3) Vgl. dazu auch H. Brookes, Nat. **70**. 270.

E. Rutherford und H. T. Barnes[1] waren etwas früher genau zu denselben Resultaten gekommen; ihre Versuche waren noch sicherer gemacht durch den Vergleich der Aktivitätsänderungen mit den Änderungen in der spontanen Wärmeentw. (s. o.). Die einzelnen Stufen der r. a. Umwandlung ließen sich auch hierbei kalorimetrisch nachweisen. Auch Rutherford und Barnes kamen zu dem Resultat, daß die Substanz B nicht r. a. sei. Im Verfolg dieser Untersuchung fand Rutherford noch weitere Umwandlungsprodukte des Ra. Er ging von der schon von Curie und Giesel gelegentlich beobachteten Tatsache aus, daß künstlich aktivierte Körper eine gewisse, wenn auch sehr geringe R. A. sehr lange behalten. Vf. studierte diese Restaktivität näher und daraus, daß das Verhältnis der von der Substanz ausgesandten α- und β-Strahlen nicht konst. blieb, schloß er, daß die Substanz aus mindestens zwei versch. r. a. Körpern D und E bestehe. Die Beobachtungen werden am besten erklärt durch die Annahme, daß der Körper D unter Aussendung von β-Strahlen sich in den Körper E verwandelt, der wieder unter Aussendung von α-Strahlen zerfällt. Von Wichtigkeit ist nun, daß es Rutherford glückte, für die meisten dieser Zwischenprodukte gut definierte physik. und chem. Eigenschaften anzugeben. Außer der Wandlungskonst. ließen sich bei manchen Körpern Angaben über die Destillation, bei andern über die Lsl. in versch. Agentien, sowie über sonstige chem. Rkk. machen.

Eine kurze Übersicht über die Zers-produkte von Ra und ihre Eigenschaften, wie sie sich aus Rutherfords Arbeiten ergeben, ist in der Tabelle S. 547 gegeben.

Vf. betrachtet nun besonders die Produkte Ra D und E. Zunächst müssen in den Ra-haltigen Erzen alle Zers-produkte in einer der Ra-Menge proportionalen Menge vorhanden sein. Dies lehrt die Anwendung der chem. Kinetik auf die fortgesetzte monomol. Umwandlung, wenn man nur genügend alte Erze untersucht, in denen r. a. Gleichgewicht eingetreten ist. Dann müssen sich aber die Substanzen mit großer Lebensdauer (D und E) auch aus den Erzen abscheiden lassen. Vf. spricht mit aller Reserve die Vermutung aus daß Ra D mit Hoffmanns[2] r. a. Blei identisch sein könnte. Mit größerer Sicherheit glaubt er behaupten zu können, daß Ra E mit Radiotellur-Polonium identisch sein könne. Dafür spricht die Art

1) Phil. Mag. **7**. 202 bis 219; auch Nat. **70**. 161, **71**. 151; Phil. Mag. **8**. 636 bis 650; Bakerian Lecture 19. Mai 1904; Proc. Lond. R. Soc. **73**. 493 bis 496; Phil. Trans. (A) **204**. 169 bis 219; Jahrb. Rad. u. El. **1**. 103 bis 127.

2) Jahrb. **9**. 401, **10**. 529.

	Zeit T	Natur der Strahlung bei Zers. der Substanzen	Eigenschaften			
Radium ↓	⟩1000 Jahre	α				
Emanation ↓	4 Tage	α	träges Gas, großes Mol-gewicht, Siedepunkt ca. —150° C.			
Radium A[1] ↓	3 Min.	α		sog. induzierte Aktivität. Verhält sich wie ein fester Körper. Wird im elektrischen Felde an der Kathode niedergeschlagen. Lsl. in einigen Säuren. Flüchtig bei Weißglut. Kann in Lsg. elektrolysiert werden		
Radium B ↓	21 Min.	nicht r. a.	flüchtig bei ca. 600°			
Radium C ↓	28 Min.	$\alpha\beta\gamma$	bis 1000° nicht flüchtig			
Radium D ↓	⟩ 40 Jahre	β	bei 1000° nicht flüchtig, wird durch Bi aus seiner Lsg. nicht abgeschieden	lsl. in H_2SO_4		vielleicht Radioblei
Radium E ↓	⟩ 1 Jahr	α	bei 1000° flüchtig; wird durch Bi aus seiner Lsg. abgeschieden			wahrscheinlich Polonium
Endprodukt ?						

der von den Substanzen ausgesandten Strahlung, das Verhalten Bi gegenüber und das Verhalten beim Erhitzen. Insbesondere hat Vf. gefunden, daß die Absorbierbarkeit der α-Strahlen, die sonst bei versch-artigen r. a. Substanzen sehr versch. ist, für die Strahlen von Ra E und von Mackwaldschem sog. Radiotellur identisch ist.

Auch eine alte Beobachtung von Giesel[2] wird angeführt. Giesel hatte gefunden, daß man Bi die Eigenschaften des Poloniums geben kann, wenn man es in starke Ra-Lsgg. taucht. Dieser Versuch ist neuerdings von R. J. Strutt[3] mit Erfolg wiederholt. Im Sinne der obigen Theorie würde man es hier mit der Absch. des Ra E zu tun haben.

Das He hat in diesem Stammbaum keine Stelle gefunden; das rührt daher, daß die hier betrachteten Substanzen solche mit hohem Mol-gewicht sind. Das He verdankt seine Entstehung vermutlich den α-Strahlen. Aus der spez. Ladung[4] der α-Strahlen ergibt sich nämlich, daß diese nur He oder H_2 sein können. Man muß demnach annehmen, daß He nicht das Endprodukt der Umwandlung des Ra ist, sondern ein Nebenprodukt, das bei einer (oder mehreren) der Zwischenrkk. entsteht.

1) Hieß früher Emanation X. 2) Jahrb. **10**. 529. 3) Nat. **70**. 627.
4) Rutherford, Des Coudres, Jahrb. **10**. 521; vgl. auch H. A. Wilson, Nat. **70**. 101.

Es lag nun natürlich nahe, vom Standpunkte der Desaggregationstheorie aus weiter zu untersuchen, ob das Ra ein primär r. a. Element oder ein Zers-produkt anderer Substanzen sei. Als solche könnten natürlich nur Elemente mit höherem Atomgewicht in Betracht kommen. Darum ist die Frage nach dem Atomgewicht des Ra sehr wichtig. Frau Curie[1] hatte aus einer chem. Atomgewichtsbestimmung den Wert 225 erhalten, Runge und Precht[1] hielten den aus spektroskopischen Messungen folgenden Wert 258 für wahrscheinlicher. W. Sutherland[2] (Atomgewicht des Ra) greift in die zwischen beiden Parteien entstandene Polemik ein. Er findet, daß die Differenzen der Schwingungszahlen der von Runge und Precht zur Berechnung des Atomgewichts herbeigezogenen Spektrallinien proportional sind dem Faktor $\left(1-3\frac{n}{4}+7\frac{n^2}{2}\right)$, während die Atomgewichte den Faktor $A+B\left(1+3\frac{n}{2}+7\frac{n^2}{2}\right)$ enthalten. Berechnet man nach der Methode des Vf. aus den Spektrallinien das Atomgewicht des Ra, so erhält man einen Wert, der dem der Frau Curie (225) genügend nahe kommt. Dieser Wert scheint jetzt allgemein als richtig angenommen zu werden. Auch Marshal Watts[3] zeigt an Beispielen, daß die von Runge und Precht benutzte Formel die hohen Atomgewichte zu groß ergibt.

Für die Muttersubstanz des Ra kämen als Stoffe mit höherem Atomgewicht dann U und Th in Frage.

H. N. Mc. Coy[4] (Über das Entstehen des Radiums) führt Gründe an, die eine Bildung aus U wahrscheinlich machen. Die Rutherford-Soddysche Desaggregationstheorie würde, auf diesen Fall angewandt, verlangen, daß das Verhältnis des U zum Ra in allen Mineralien konst. sei, vorausgesetzt, daß die Mineralien das zur Erreichung des r. a. Gleichgewichts nötige Alter haben. Der U-Gehalt wurde analytisch bestimmt, der Ra-Gehalt durch die Aktivität. Vf. findet, daß das Verhältnis U : Aktivität konst. ist; doch ist für alle Mineralien die Aktivität relativ viel größer, als für reine U-Verbb.; das rührt wahrscheinlich daher, daß in letzteren das r. a. Gleichgewicht noch nicht erreicht ist.

Mit der gleichen Frage befaßt sich B. B. Boltwood[5] (Verhältnis von U und Ra in einigen Mineralien). Vf. bestimmt

1) Jahrb. **10**. 527. 2) Nat. **69**. 606 bis 607; Beibl. **29**. 56.
3) Phil. Mag. 8. 279 bis 284.
4) Chem. Ber. **37**. 2641 bis 2656; Chem. N. **90**. 199 bis 201.
5) Science **18**. 97 bis 103; Nat. **70**. 80.

das Verhältnis zwischen der aus einem r. a. Mineral gewinnbaren Emanationsmenge (durch elektrische Messungen) und dem durch Analyse gefundenen U-Gehalt. Das Verhältnis ist nahezu konst.

Auch R. J. Strutt[1] (Zusammenhang von Ra und U) bestätigt diese Versuche.

W. C. D. Whetham[2] (Lebensgeschichte des Ra) untersucht frisch dargestellte und alte Uranpräparate. Er findet, wie man nach der Rutherford-Soddyschen Theorie erwarten sollte, daß alte Präparate pro g U mehr Emanation abgeben als frische; doch glaubt Vf. die Versuche noch mit größeren Substanzmengen wiederholen, und die Beobachtungen auf längere Zeit ausdehnen zu müssen.

J. Joly[3] (Lebensgeschichte des Ra) berechnet aus der Aktivität des U und des Ra die mittlere Lebensdauer eines U-Atoms zu 10^{10} Jahren.

F. Soddy[3] (Lebensgeschichte des Ra) hat aus denselben Daten die Ra-Menge berechnet, die im Laufe eines Jahres aus U entstehen müßte; die wirklich gebildete Menge ist nach Vf.s Versuchen aber wenigstens einige 100 mal kleiner; Vf. schließt daraus, daß Ra nicht aus U entstehe, oder daß wenigstens Zwischenprodukte vorhanden sein müssen.

Nimmt man an, daß die R. A. Begleiterscheinung einer chem. Rk. ist, so ist es wichtig zu untersuchen, ob man die Rk. rückgängig machen kann. Außer den reagierenden Körpern würde dazu die Zufuhr einer außerordentlich großen Energiemenge gehören, die man am bequemsten in Form r. a. Strahlen zufügen könnte. Versuche, auf diesem Wege synthetisch r. a. Substanzen darzustellen, sind gemacht worden:

W. Ramsay und W. T. Cooke[4] (Chem. Wirkung des Ra) geben an, daß Glasgefäße, die sie als Schutzmäntel für Ra-haltige Gefäße verwendeten, r. a. geworden seien. Nach Ansicht der Vff. sind diese Glasgefäße nur den β- und γ-Strahlen ausgesetzt gewesen; doch ist es wohl schwer anzunehmen, daß die Gefäße in dem Laboratorium, in dem mit Dezigrammen von $RaBr_2$ experimentiert wurde, den Einwirkungen von Emanationsspuren hätten vollständig entzogen werden können.

Auch J. Joly[5] (Synthese einer radioaktiven Substanz) will durch längere Bestrahlung mit β- und γ-Strahlen einen Pt-Draht

---

1) Nat. 70. 222. 2) Ib. 70. 5. 3) Ib. 70. 30.
4) Ib. 70. 341 bis 342; Brit. Ass. Cambridge; Phys. Z. 5. 606.
5) Nat. 70. 395.

aktiviert haben, so daß er auf eine photographische Platte wirkte; Cu zeigte keine Wirkung.

Ramsay[1] hält es auch für nicht ausgeschlossen, daß man die aus Ra frei werdende Energie zur Umwandlung von Elementen nutzbar machen könnte; Vf. hält es für aussichtsreich, die Verwandlung von Br in J zu versuchen.

J. J. Thomson[2] und Bumstead[3] konnten eine Synthese von r. a. Substanz durch γ-Strahlen nicht beobachten.

A. Voller[4] hat Versuche über die Lebensdauer des Ra im Zustande sehr feiner Verteilung gemacht, aus denen ihm hervorzugehen scheint, daß die Lebensdauer abnimmt mit abnehmender Konz. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß $RaBr_2$-Lsgg. von versch. äußerst geringer Konz. auf Platten gegossen und eingedampft werden. Gemessen wurde die R. A. der so hergestellten Platten.

E. Rutherford[5] (Hängt die Radioaktivität des Ra von der Konzentration ab?) hat bei ähnlichen Versuchen derartige Erscheinungen nicht beobachtet. Die R. A. einer $RaBr_2$-Lsg. blieb konst., auch wenn die Lsg. auf $^1/_{1000}$ verd. wurde. Den Schluß, den Vf. daraus zieht — daß also die Ursache der R. A. nicht in der Absorption und Transformation einer von außen kommenden Strahlung gesucht werden könne — weist W. Ackroyd[6] als unzulässig zurück, da ja auch die Lichtabsorption ebenso wie die Absorption der Röntgen-Strahlen von der Konz. unabhängig sei.

Die Rutherford-Soddysche Desaggregationstheorie wird heute, nachdem auch Curie[7] sich ihr angeschlossen hat, wohl von den meisten Forschern, die ernstlich auf dem Gebiete der R. A. gearbeitet haben, angenommen. Doch fehlt es natürlich nicht an Einwänden und Bedenken.

C. Winkler[8] (Radioaktivität und Materie) kommt in einer Besprechung der Natur der r. a. Stoffe zu dem Schluß, daß von sämtlichen als Elemente angesprochenen r. a. Substanzen, auch vom Ra, die Elementnatur noch nicht nachgewiesen sei. Besonders sei es durchaus unnachgewiesen, daß Ra unter Bildung von He zerfalle. Vf. hält die ganzen chem. Kenntnisse über r. a. Stoffe für viel zu

1) Nat. **70**. 80, 246. 2) Cambr. Proc. **13**. 124.
3) Cambr. Proc. **13**. 125 bis 128.
4) Phys. Ges. **6**. 291 bis 292; Physik. Z. **5**. 781 bis 789.
5) Nat. **69**. 222; El. Rev. **44**. 188.
6) Nat. **69**. 295. 7) s. o. S. 545.
8) Chem. Ber. **37**. 1655 bis 1662; Chem. N. **89**. 289 bis 291.

wenig abgeschlossen, als daß man ein sicheres Urteil darüber abgeben könnte.

Berthelot[1] (Grenzen der Empfindlichkeit für Gerüche und Emanationen) und (Emanationen und Strahlungen) warnt davor, voreilig auf die Zers. eines Elementes zu schließen auf Grund des Erscheinens von Eigenschaften eines anderen Elementes; er zieht dabei eigene Versuche über Riechstoffe heran, aus denen hervorgeht, daß z. B. Jodoform noch deutlich riechbar ist, wenn von 1 g im Jahre $^1/_{100}$ mg verdampft. Er äußert Bedenken gegen die Interpretation, die man gewissen Beobachtungen an Ra-Emanation gegeben hat, und hält es für besser, statt Theorien aufzustellen, genaue chem. Messungen zu machen, wobei die zur Untersuchung der r. a. Substanzen meist verwandten elektrischen Methoden offenbar nicht als vollwertig betrachtet werden.

Eine große Anzahl von Erklärungsversuchen liegen vor, z. B. C. O. Burton[2] und J. H. Jeans[3] halten es für möglich, daß die Vereinigung von positivem und negativem Elektron zu neutralen Ätherpunkten (Nernstsche Neutronhypothese) die nötige Energie liefern könnte. Dabei würde (Masse als rein elektromagnetische aufgefaßt[4]) Masse verschwinden und Energie frei werden. A. Breydel[5] hält Ra für eine instabile Modifikation von He, gerade wie O_3 eine instabile Modifikation von O_2 sei; N. N. Beketoff[6] sucht die Quelle der r. a. Energie im Äther, der, mit großer lebendiger Kraft begabt, durch das Ra absorbiert werde, wobei sich die lebendige Kraft in andere Energieformen umwandle. H. F. Lowther[7] glaubt, daß die r. a. Phänomene hervorgerufen seien durch eine Verzögerung der magnetischen Wellen der Erde im Ra. R. Schenck[8] hält die Emanation für O_3. F. Richarz und R. Schenck[9] haben nachgewiesen, daß ein Teil der bei r. a. Substanzen beobachteten Erscheinungen (speziell das Leuchten von Sidotblende) auch von O_3 erzeugt werde, das die Sidotblende zu Sulfat oxydiere. E. Solway[10] schlägt eine Art von Fluoreszenzhypothese vor.

---

1) C. r. **138**. 1249 bis 1251; 1553 bis 1555.
2) Nat. **70**. 151, 176.
3) Ib. **70**. 101.
4) Vgl. Elektronentheorie.
5) Electrician **27**. 328 bis 331.
6) Vortrag vor der russ. phys.-chem. Ges. Petersburg 4./17. März.
7) El. Rev. **44**. 662.
8) Ber. preuß. Ak. d. Wiss. **13**. 37 bis 45.
9) Ib. **13**. 490 bis 493.
10) C. r. **138**. 495 bis 497.

Eine Übersicht über die ernster zu nehmenden Vorschläge zur Erklärung der R. A., etwa bis April 1904 reichend, hat J. Stark[1] gegeben.

Auch Lord Kelvin[2] hat vor der British Association Modelle angegeben, mit deren Hilfe man sich die Erscheinungen der R. A. plausibel machen kann. Doch vermögen auch diese nicht die an der Emanation und ihren Umwandlungen beobachteten Erscheinungen zu erklären.

Becquerel-Strahlen. — W. Seitz[3] hat Absorptionsmessungen angestellt. Die Versuche zeigen wieder, daß die β-Strahlung sehr komplex ist, daß also Teilchen von allen möglichen Geschwindigkeiten ausgesandt werden. Für die verschiedenen Substanzen gilt in erster Annäherung das Lenardsche Absorptionsgesetz, wonach gleiche Massen gleiche Absorption bedingen, unabhängig von der chem. Natur der absorbierenden Substanz. Doch stimmt das Gesetz nicht genau, die Substanzen mit hohem Atomgewicht absorbieren relativ zu stark.

Die γ-Strahlen werden bisher immer aufgefaßt als etwas, was den Röntgenstrahlen vergleichbar wäre. Doch war immerhin noch die Möglichkeit offen gelassen, daß sie Kathodenstrahlen mit sehr großer (vielleicht Licht-) Gschw. sein könnten. Dieser Ansicht war F. Paschen[4] und glaubte dieselbe durch seine Versuche beweisen zu können. Vf. konstatiert nach magnetischer Ablenkung aller β-Strahlen, auch der schnellsten Kaufmannschen[5] noch eine negative Ladung seiner Auffangelektrode; er schloß daraus, daß β-Strahlen von so geringer Ablenkbarkeit noch vorhanden seien; das müßten Kathodenstrahlen mit Lichtgschw. sein. Solche müssen sehr große Energiemengen mitführen, und diese hatte Vf. beobachtet, als er das Ra im Kalorimeter (vgl. S. 541) mit dickem Bleimantel umgab. Später[6] hat Paschen selbst diese Resultate zurückgenommen, da die negative Ladung durch Sekundärstrahlen entstanden sein, die größere Wärmeentw. durch Versuchsfehler bedingt sein könne.

J. A. Mc. Clelland[7] konnte bei allen Vorsichtsmaßregeln eine Ladung der γ-Strahlen nicht nachweisen. Aus Absorptionsversuchen

1) Jahrb. Rad. u. El. **1.** 70 bis 82.
2) Physik. Z. **5.** 608.
3) Ib. **5.** 395 bis 397.
4) Physik. Z. **5.** 563 bis 568; Ann. Phys. **14.** 164 bis 171, 389 bis 405.
5) Jahrb. **8.** 358.
6) Physik. Z. **6.** 97.
7) Nat. **70.** 119; Phil. Mag. **8.** 67 bis 77.

schließt Vf., daß die γ-Strahlen, wie die β-Strahlen, sehr komplex sind. Nach Absorption der „weicheren" geben die härteren konst. Absorptionskoeffizienten, die der Dichte des absorbierenden Mediums proportional sind. Ähnliche Resultate erhielt A. S. Eve.[1] Vf. fand, daß die Ionisierung eines Gases durch γ-Strahlen unabhängig von der Art des Gases nur seiner Dichte proportional ist. Röntgenstrahlen nähern sich im Verhalten den γ-Strahlen um so mehr, je härter sie sind. Ein Versuch die γ-Strahlen magnetisch abzulenken, war erfolglos. Auch J. J. Thomson[2] konnte eine Ladung der γ-Strahlen nicht nachweisen.

J. R. Ashworth[3] glaubt, daß die γ-Strahlen entstehen durch den Rückstoß bei der Aussendung eines β-Strahlteilchens. E. Rutherford[4] modifiziert diese Hypothese, um die Resultate von Eve und Mc. Clelland (s. o.), daß die γ-Strahlung komplex ist, zu erklären, dahin, daß bei der Aussendung eines Elektrons „harte", bei der Absorption „weiche" Röntgenstrahlen entstünden.

Alle Versuche, eine positive Ladung der α-Strahlen zu finden, wie sie sich nach den Ablenkungsversuchen[5] voraussehen ließe, sind gescheitert.

A. Batelli und F. Maccarone[6] (Sind die r. a. Emanationen elektrisch?) konnten eine Ladung der aus Lsgg. oder von festen Substanzen entw. Emanation nicht feststellen, trotzdem sie ein eigens zu dem Zwecke konstruiertes äußerst empfindliches Elektrometer benutzten; ebensowenig J. A. Mc Clelland.[7]

J. J. Thomson[8] kommt zu der Ansicht, daß die Emanation an sich unelektrisch ist und erst durch Aussenden von langsamen Kathodenstrahlen positiv geladen wird. Derselben Ansicht ist F. Soddy[9] und E. Rutherford.[10]

Eine größere Arbeit[11] über α-Strahlen hat W. H. Bragg z. T. gemeinsam mit R. Kleemann gemacht. Vff. untersuchen den Ionisierungszustand eines von α-Strahlen durchstrahlten Gases mit Hilfe

1) Nat. **69**. 436; Phil. Mag. 8. 610 bis 618. Ebenso Mc. Clung, Nat. **69**. 462 bis 463.
2) Cambr. Proc. **13**. 121 bis 123.
3) Nat. **69**. 295. 4) Ib. **69**. 436 bis 437.
5) Rutherford, Des Coudres, Jahrb. **10**. 521.
6) N. Cim. 7. 259 bis 266.
7) Phil. Mag. 7. 355 bis 362; Nat. **69**. 383; Physik. Z. **5**. 538 bis 542.
8) Cambr. Proc. **13**. 49 bis 54.
9) Nat. **69**. 343.
10) Bakerian Lecture; Proc. Roy. Soc. **73**. 493 bis 496.
11) Phil. Mag. 8. 719 bis 725, 726 bis 738.

einer sehr flachen Ionisierungskammer, die senkrecht zum Strahlengang gestellt und deren Abstand von der Strahlungsquelle variiert wird. Die Kurve, die die Ionisierung in der Abhängigkeit von dem Abstand darstellt, ist nach den Angaben der Vff. nicht eine Exponentialkurve oder eine Kurve, die sich einer Exponentialkurve nähert, sondern setzt sich aus geradlinigen Stücken zusammen. Zur Erklärung nehmen Vff. an, daß die ionisierende Kraft der α-Strahlen konst. ist, solange ihre Gschw. nicht unter einen gewissen Wert gesunken ist. Daraus folgt dann, daß die Ionisierung auf gleichen Wegstrecken konst. ist und in einem gewissen Abstande von der Strahlungsquelle plötzlich aufhört. Vff. glauben dann, aus der Form ihrer Kurven, bezw. der Anzahl von Knickpunkten, schließen zu können, daß zwei (eventuell vier) spezifisch versch. Arten von α-Strahlen existieren mit versch. Anfangsgschww. Sie bringen die vier Arten von Strahlen mit den von Rutherford gefundenen versch. Umwandlungen, die von α-Strahlung begleitet sind, zusammen.

β- und γ-Strahlen erzeugen beim Auftreffen auf Materie Sekundärstrahlen. Diese wurden von Becquerel schon 1899 entdeckt, worauf dieser in einer Bemerkung[1] zu den Arbeiten von Paschen (s. u.) aufmerksam macht.

F. Paschen[2] beschreibt eine Reihe von Versuchen, die diese Sekundärstrahlen bequem demonstrieren.

Nach C. Bonacini[3] senden besonders die schweren Metalle, wie Pb, Pt, starke Sekundärstrahlen aus, ebenso solche Substanzen, die unter den Becquerel-Strahlen fluoreszieren.

A. S. Eve[4] findet, daß die Substanzen, die β- und γ-Strahlen gut absorbieren, auch viel Sekundärstrahlen aussenden, und zwar wächst Absorption und Emission mit zunehmender Dichte der Substanz. Da die Sekundärstrahlen als Kathodenstrahlen anzusehen sind, so mag Paschen bei seinen Versuchen dadurch getäuscht sein.

Wirkungen der Becquerel-Strahlen. — R. Paillot[5] fand, daß eine Bi-Spirale von 15 Ohm Wid. ihren Wid. um 52×10^{-4} Ohm verringert, wenn 0,03 g $RaBr_2$ der Aktivität 500000 auf $^1/_2$ mm genähert werden. Vf. glaubt, Wärmeeffekte irgendwelcher Art ausgeschlossen zu haben.

1) Physik. Z. 5. 561 bis 563; daselbst ausführliche Literaturangabe.
2) Ib. 5. 502 bis 504.
3) N. Cim. 8. 125 bis 130.
4) Nat. 70. 454; Phil. Mag. 8. 669 bis 685.
5) C. r. 138. 139 bis 140.

W. Ackroyd[1] hat den Einfluß von γ-Strahlen auf Alkalihaloide untersucht. LiCl bleibt weiß, NaCl wird orange, KCl violett, RbCl blaugrün, CsCl grün. Vf. findet sein konstitutives Farbengesetz[2] bestätigt.

Nach C. J. Salomonson und G. Dreyer[3] ist die Färbung, die Quarz durch Bestrahlung mit Becquerel-Strahlen annimmt, nicht gleichmäßig, sondern nach gewissen Achsen orientiert. Vff. glauben die Färbung von Kristallen bei der kristallographischen Untersuchung mit Erfolg verwenden zu können.

Nach N. Georgiewski[4] nimmt die durch Becquerel-Strahlen erzeugte Färbung von Gläsern, Quarz und anderen Substanzen nach dem Aufhören der Bestrahlung einem logarithmischen Gesetz folgend ab. Gips und Doppelspat werden nicht gefärbt, ändern aber sonst ihre optischen Eigenschaften.

Sir William Crookes[5] hat gefunden, daß Diamant, der unter Kathodenstrahlen mit einer Kruste von Graphit überzogen wird, dieselbe Veränderung unter der Wirkung von Ra-Emanation zeigt. β-Strahlen wirkten nicht.

G. F. Kunz und C. Baskerville[6] haben die Wirkung von Becquerel-Strahlen und ultraviolettem Licht auf 13000 Minerale untersucht. Vff. glauben, daß diese Erscheinungen zu der Entdeckung einer großen Reihe noch unbekannter Elemente führen kann, da die Phosphoreszenz der Mineralien wahrscheinlich durch solche bedingt ist. Man kann die Strahlen zur Identifizierung, ja sogar zur Ermittelung der Herkunft der Mineralien verwenden, da die versch. Mineralien sich in bezug auf ihre Phosphoreszenz ganz versch. verhalten.

H. Kauffmann[7] findet, daß unter Becquerel-Strahlen besonders solche Benzolderivate leuchten, deren Dämpfe auch unter dem Einfluß von Tesla-Schwingungen leuchten.

Nach H. J. H. Fenton[8] wird die Zers. von H_2O_2 durch Becquerel-Strahlen beschleunigt. Weder bei Bestrahlung, noch ohne Bestrahlung läßt sich übrigens eine Rk-konst. genügend scharf bestimmen.

---

1) Proc. Chem. Soc. **20**. 108; J. Chem. Soc. **85**. 812 bis 817; Chem. N. **89**. 246.
2) Chem. N. **87**. 27 (1903).
3) C. r. **139**. 533 bis 535.
4) J. russ. physik.-chem. Ges. **36**. 1 bis 7; Ecl. el. **40**. 320.
5) Proc. Lond. R. Soc. **74**. 47 bis 49; Chem. N. **90**. 1 bis 2.
6) Chem. N. **89**. 1 bis 6.
7) Chem. Ber. **37**. 2946 bis 2948.
8) Z. phys. Chem. **47**. 347 bis 352.

W. B. Hardy und Miss E. G. Willcock[1] haben die oxydierende Wirkung von Becquerel-Strahlen untersucht. Jodoformlsgg. in versch. Lsg-mitteln werden durch Lichtstrahlen durch Jodausscheidung purpurn gefärbt. Dieselbe Wirkung haben Becquerel-Strahlen, nur ist die Wirkung weniger intensiv. Von den Becquerel-Strahlen wirken die β-Strahlen am besten, α-Strahlen nicht, γ-Strahlen nur schwach; ebenso haben Röntgen-Strahlen eine schwache Wirkung.

Aluminium, das längere Zeit der Wirkung der Emanation ausgesetzt war, zeigt nach N. Orloff[2] kleine Auswüchse, die stark aktiv sind und vielleicht aus einer Legierung von Emanation und Al bestehen.

K. Schaum (Elektrolyse durch Becquerel-Strahlen[3]) hat gefunden, daß die β- und γ-Strahlen aus $AgNO_3$-Lsg. Silber absch. Die Absch. ist viel größer, als nach der von den Strahlen transportierten El. M. bei Anwendung des Faradayschen Gesetzes zu erwarten wäre. Vf. glaubt trotzdem, daß ein eletrolytischer Vorgang vorliege, bei dem die von den Becquerel-Strahlen erzeugten Gasionen mitspielen könnten.

Eigenschaften spezieller radioaktiver Stoffe. — Radium. W. Markwald (Beiträge zur Kenntnis des Radiums[4]) teilt eine neue Methode zur Anreicherung des Ra mit. Sie besteht in der Behandlung der Chloridlsg. mit Na-Amalgam. Das Amalgam ist reicher an Ra als die Lsg.

Denselben Effekt erzielt man nach A. Coehn[5] (Über das elektrochemische Verhältnis des Radiums) durch Elektrolyse mit Hg-Kathode. Das aus dem entstandenen Ra-Amalgam gebildete Ra-Salz ist aktiver als das Ausgangsmaterial.

Aktinium (Emanium). F. Giesel[6] gibt eine Übersicht über seine Arbeiten über diesen Körper. Emanium zeigt 3 Spektrallinien (J. Hartmann[7]), 4885,4, 5300, 5909, die mit bekannten Linien nicht identifiziert werden konnten. Emanium ist sehr konst. aktiv, jedenfalls hat bisher noch keine Schwächung nachgewiesen werden

1) Proc. Lond. R. Soc. **12**. 424 bis 426.

2) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 41 bis 45.

3) Marburger Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. **4**. 42 bis 43; Z. wiss. Phot. **2**. 47.

4) Chem. Ber. **37**. 88 bis 91; Chem. N. **89**. 97 bis 98.

5) Chem. Ber. **37**. 811 bis 816; vgl. auch E. Wedekind, Chem. Z. **28**. 269 bis 270.

6) Jahrb. Rad. u. El. **1**. 345 bis 358; Chem. Ber. **37**. 1696 bis 1699; Chem. N. **89**. 267 bis 268.

7) Phys. Z. **5**. 570 bis 571.

können. Ein direkter Vergleich der Wirkungen von Aktinium und Emanium auf den Leuchtschirm schien zu zeigen, daß die beiden Substanzen identisch sind.[1] Die Abklingungskonst. für Emaniuminduktion ist jedoch von Elster und Geitel etwas kleiner (34,4) gefunden worden, als die für Aktiniuminduktion von Debierne[2] (40 Min.). Die Aktiniumemanation klingt in etwa 4 Sekunden auf den halben Wert ab (Debierne[2]). Versuche sind gemacht worden, eine durch den Verlust der Emanation bedingte Gewichtsabnahme festzustellen, doch sind dieselben, wie L. Grunmach[3] mitteilt, noch nicht zu einwandsfreien Resultaten gelangt.

Polonium. A. Debierne[4] vertritt die Ansicht, daß Curiesches Polonium, Gieselsches Polonium, Markwaldsches Radiotellur und Hoffmannsches Radioblei identisch seien, indem er darauf hinweist, daß die chem. Rkk., die als Charakteristika für die Substanzen angegeben werden, an sich wenig Bedeutung haben, da sie häufig fremden Substanzen, die nur Träger der r. a. Stoffe sind, zugehören. Allein strenges Kriterium für ein r. a. Element seien seine r. a. Eigenschaften. W. Markwald[5] bestreitet die Berechtigung solcher Anschauungen, er glaubt, daß Polonium unrein sei und als wirksames Agens sein Radiotellur enthalte.

Radioaktives Blei. K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölffl[6] studierten die Aktivierung von Salzen, die sich mit r. a. Stoffen in Lösung befanden. Dabei zeigte sich, daß die R. A. von Radiobleisalzen nicht durch Anwesenheit von Ra oder Aktinium erklärt werden kann. Die übrigen mitgeteilten Versuche scheinen sehr dafür zu sprechen, daß die Vff. die Substanz in Händen gehabt haben, die dem Rutherfordschen[7] Ra D (und E) entspricht. Die Vff. sind der Ansicht, daß Polonium, Radiowismut, Radioblei, Radiotellur versch. Substanzen sind, und daß deshalb diese Namen beizubehalten seien.

Thorium. Ch. Baskerville[8] glaubt, daß das Thorium aus einer Anzahl von versch. Elementen bestehe; er kündigt die Entdeckung von zwei neuen Elementen an, die er im Monazitsand von

1) Chem. Ber. **37**. 3963 bis 3966; C. r. **139**. 538 bis 540; Chem. N. **90**. 259 bis 260.
2) C. r. **138**. 411 bis 414.
3) Naturf.-Versammlung, Physik. Z. **5**. 677.
4) C. r. **139**. 281 bis 283; Jahrb. Rad. u. El. **1**. 220 bis 222.
5) Nat. **69**. 347, 461.
6) Ann. Phys. **15**. 615 bis 632.
7) s. oben.
8) Science **19**. 67, 699, 892 bis 893; El. World and Eng. **43**. 720.

Nordkarolina gefunden habe. Er nennt die Elemente Karolinium und Berzelium.

Die zahlreichen Abhandlungen über radioaktive Mineralien, Gesteine und Quellen können hier nicht einmal mit Titeln aufgeführt werden; es sei nur auf die Zusammenstellung von G. v. d. Borne[1] verwiesen, in der auch die Literatur angegeben ist. Die r. a. Mineralien sind Bestandteile oder Derivate von Eruptivgesteinen; r. a. sind die tonhaltigen Verwitterungsgesteine; die Derivate vulkanischer Gesteine sind stärker r. a., als solche sedimentären Ursprungs; gesundes Gestein aus dem Erdinnern ist inaktiv. Das Meerwasser ist nicht aktiv, dagegen sind die aus großen Tiefen kommenden Quellen r. a., auch Petroleumquellen; diese sogar sehr stark. Die Quellen enthalten regelmäßig Emanation, ebenso wie diese einen Bestandteil der natürlich dem Erdboden entströmenden Gase bildet. Ebenso sind die festen Quelldeposite von r. a. Quellen selbst r. a. In einigen Quellgasen von r. a. Quellen wurde Helium nachgewiesen.

Radioaktivität gewöhnlicher Materialien. J. J. Thomson[2] hat mit seinen Schülern in Cambridge die R. A. gewöhnlicher Materialien[3] zu untersuchen sich bemüht. Die Beobachtungen sind außerordentlich schwierig. Es scheinen vielleicht versch. Einflüsse sich geltend zu machen; 1. eine wirkliche Strahlung versch. Metalle, 2. eine durchdringende Strahlung, die im ganzen Raum vorhanden ist und durch die zu untersuchenden Metalle, wenn sie die Wände des Beobachtungsgefäßes bilden, teilweise abgeschirmt wird, 3. die Sekundärstrahlen, die diese Strahlungen erzeugen. Es scheint vor der Hand unmöglich zu sein, die einzelnen Faktoren sauber zu trennen. Übereinstimmend geht aus den sämtlichen Arbeiten, die in diesem Punkte auch von einigen italienischen Forschern[4] bestätigt werden, hervor, daß die Gegenwart von Pb (vielleicht auch Sn und Bi) eine wesentlich größere Elektrizitätszerstreuung bedingt als die Gegenwart von Zn und Al.

---

1) Jahrb. Rad. u. El. **2**. 77 bis 108.

2) Brit. Assoc. Cambridge 1904; Referat: Physik. Z. **5**. 607 bis 608. Weitere Literatur: J. J. Thomson, Cambr. Proc. **12**. 391 bis 397; Nat. **69**. 454 bis 455; E. F. Burton, Phys. Rev. **18**. 188 bis 191; Physik. Z. **5**. 444 bis 445; Science **19**. 331; A. Wood, Cambr. Proc. **12**. 477 bis 489; G. Jaffé, Phil. Mag. **8**. 556 bis 567; N. N. Campell, Nat. **69**. 511.

3) Jahrb. **10**. 526.

4) A. Naccari, N. Cim. **8**. 28 bis 31; A. Righi, N. Cim. **9**. 53 bis 64; Mem. di Bol. (6) **1**. 147 bis 156.

Zusammenfassende Bearbeitungen (außer vielen anderen):

E. Rutherford, Radioactivity, Cambridge, University Press. 1904.

F. Soddy, Radioactivity, London. „the Electrician" Printing and Publishing Co. 1904; deutsche Übersetzung von G. Siebert, Leipzig, J. A. Barth.

Mme S. Curie, Untersuchungen über radioaktive Substanzen, übers. von W. Kaufmann. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1904.

P. Besson[1], Le radium et la radioactivité. Paris, Gauthier-Villard. 1904.

A. Righi, Il radio. Bologna, Zanichelli. 1904.

J. Danne, Das Radium, seine Darstellung und Eigenschaften. Leipzig, Veit & Co. 1904.

Auch zwei neue Zeitschriften befassen sich speziell mit Radioaktivität:

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik[2], herausgegeben von J. Stark. Leipzig, S. Hirzel. 1904.

Le Radium, le radioactivité et les radiations — les siences qui s'y rattachent et leur application. Inmonatlichen Heften herausgegeben v. J. Danne.

---

1) Besonders für Mediziner geschrieben; deutsche Übersetzung bei J. A. Barth, Leipzig. 1905.

2) Enthält regelmäßige, sehr ausführliche Literaturangaben; besonders nützlich ist die im 4. Heft enthaltene Angabe der Literatur vor 1904.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Stromerzeugung.

Galvanische Elemente.

Für Messungen in technischen Laboratorien empfiehlt G. Rosset (Centr. Akk. **6**. 86, 97) als Normalelement ein Daniell-Element mit einem mit Ferrocyankupfer imprägnierten Diaphragma, welches die Diffusion des $CuSO_4$ zur Anode verhindert. In der Mitteilung finden sich eine Anzahl unzutreffender, durch die sorgfältige Arbeit von E. Cohen und J. W. Commelin (Jahrb. **10**. 359) bereits widerlegter Angaben über die Abhängigkeit der EMK von der Konz.

Brennstoffelemente. In einer außerordentlich wertvollen Arbeit „Das Kohlenelement, eine Knallgaskette" haben F. Haber und L. Bruner (Z. Elch. **10**. 697; Elch. Ind. **2**. 401; Centr. Akk. **5**. 217, 222) die Verhältnisse in dem bekannten Kohlenelement von Jaques: Kohle — geschmolzenes Alkali — passives Eisen (von O umspült) aufgeklärt. Die Arbeit ist um so wertvoller, als die Erfinder, besonders jenseits des Ozeans, mit Vorliebe immer wieder auf diese Kombination zurückkommen. Die Vff. zeigen zunächst, daß der passive Zustand, welchen Eisen in Alkalischmelze der Untersuchung von Liebenow und Strasser nach annimmt, nicht von einer gelösten Fe-Verb., sondern von einem Manganatgehalt der Schmelze herrührt, der wegen des Mangangehaltes aller technischen Eisensorten unvermeidlich ist. Reiner Eisendraht, welcher in eine in einem Ag-Tiegel befindliche NaOH-Schmelze taucht, bleibt unedel und wird stark angegriffen. Einblasen von Luft macht ihn edler. Auch durch geschmolzenes KNO_3 passiviertes Fe zeigt, in eine reine NaOH-Schmelze gebracht, kein definiertes edles Potential, welches es aber alsbald annimmt, wenn man etwas Manganat zufügt. Andererseits ist die Ggw. von einer Spur Manganat bei nicht vorher passiviertem Fe nicht ausreichend, um jenes Potential sofort zu erzeugen. Es ist also hierzu die passive Haut und ein Mangangehalt notwendig und zureichend. Dieses Potential ist nun das Potential einer reversiblen Sauerstoffelektrode. Es stellt sich ein, sowohl wenn man $KMnO_4$

in die Schmelze einträgt, wobei O entweicht, als auch wenn man O in die durch H reduzierte Schmelze einbläst. Es ist bestimmt durch den Vorgang:

$$MnO_4'' + H_2O + 2\ominus \rightleftarrows MnO_3'' + 2\,OH',$$

neben welchem bei Einblasen von Luft der zweite Vorgang statthat:

$$2\,MnO_3Na_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,MnO_4Na_2.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\ominus \rightleftarrows 4\,OH',$$

d. h. es findet reversible Entladung von OH' zu O_2 an der Fe-Elektrode statt. Das Material der Elektrode hat keinen Einfluß auf das Potential, soweit es wie das passive Fe unangreifbar ist. Pt ergibt in der manganathaltigen Schmelze das gleiche Potential. Die Fe-Elektrode ist also eine O-Elektrode, bei der Manganat das Vehikel abgibt, mit dessen Hilfe der Sauerstoff sich ionisiert.

Daß an der Kohleelektrode des Elementes nicht C-Ionisation stattfindet, wie Liebenow und Strasser vermutet haben, ergab sich aus dem Umstande, daß bei Ersatz des NaOH durch manganathaltiges $NaKCO_3$ die EMK ihr Zeichen wechselte. Eine kleine Zugabe von NaOH veränderte dagegen dieses letztere Potential. Die Vermutung, daß das Kohlepotential an die Ggw. von Formiat gebunden ist, welches nach der Gleichung $CO + NaOH = HCOOH$ entstehen und in Karbonat übergehen konnte, bestätigte sich nicht, denn Na_2CO_3-Zusatz ist ohne Einfluß auf das Potential. Es zeigte sich ferner, daß das Potential der C-Elektrode um so unedler wird, je lebhafter die Kohlesorte mit NaOH H entw. Während stürmisch H entwickelndes C eine EMK von — 1,5 Volt gibt (gegen Kalomelelektrode), zeigt eine Zelle mit Graphit, welcher träge reagiert, bei 350° nur — 0,38 Volt und bei 500°, wo der Angriff stärker ist, — 0,75 Volt. Es ist also offenbar der Wasserstoff, welcher das Potential der C-Elektrode bestimmt. Die Kohleelektrode des Jaques-Elementes ist eine H-Elektrode. Diese Auffassung wird direkt bestätigt dadurch, daß sich beim Einblasen von H in NaOH-Schmelze vermittelst eines Pt-Rohres das Potential von — 1,5 Volt am Pt einstellte. Einblasen von Luft verminderte das Potential. Zusatz von $NaCO_2H$ erhöhte es nicht, solange die Temp. der Schmelze unter dem Zers-punkt desselben blieb, die Zers. des Salzes unter H-Entbindung erzeugte alsbald wieder das H-Potential. Auch CO-Gas war nur dann von Wirkung auf das Potential, wenn die Rk. $CO + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2$ stattfand.

Folgende Werte für die Einzelpotentiale gegenüber einer Kalomel-Hg-Elektrode von gewöhnlicher Temp. werden gemessen:

Temp. Grad C.	Luft-Sauerstoff-Elektrode	Wasserstoff-Elektrode	Folglich EMK
312	— 0,265		1,24
336	— 0,294	konstant	1,21
360	— 0,314	bei	1,20
388	— 0,333	— 1,48	1,17
412	— 0,353	bis	1,15
472	— 0,431	— 1,51	1,07
532	— 0,472		1,03

Der Temp-koeffizient beträgt 0,0009 Volt/° C. Sacher fand die Zers-spannung des wasserhaltigen NaOH bei 390° zu 1,15 bis 1,16 Volt, Le Blanc und Brode bei 330° zu 1,3 Volt in guter Übereinstimmung mit obigen Werten für die EMK der Kette.

Die große Bedeutung der Haberschen Arbeit sieht Ref. darin, daß hier zum erstenmal der einwandfreie Nachweis erbracht ist, daß der Luftsauerstoff mit technisch möglichen Mitteln zu elektromotorischer Wirkung zu bringen ist. (Bisher war platiniertes Platin der einzige Sauerstoffüberträger, dessen Wirksamkeit unzweifelhaft nachgewiesen war.) Nach des Ref. Beobachtung dürfte der zweite Teil des Problems, die Wirksammachung eines Brennstoffes an der Anode unter Anwendung von Blei als „Vehikel" keine Schwierigkeit bieten, wenigstens im Rahmen eines Laboratoriumsexperimentes, da Blei sich in geschmolzenem $KNaCO_3$ anodisch unter $PbCO_3$- bezw. PbO-Bildung oxydiert und durch Zufügen von Kohle bezw. gasförmigem Brennstoff unter CO_2-Bildung wieder regeneriert werden kann (vgl. Jahrb. 9. 412). Die Kombination: pass. Fe, Manganat (Ref. hatte seinerzeit pass. Fe-Ferrat vorgeschlagen [l. c.]), Natriumkarbonat, Bleikarbonat, Blei würde also ein Brennstoffelement darstellen, da die Zelle nur der Luft- und Brennstoffzufuhr bedarf, um elektrische Energie zu liefern. Liegt auch das Bleipotential in dieser Kombination ziemlich tief unter dem des Brennstoffes, und würde auch wahrscheinlich durch Lokalwirkung des Brennstoffes auf das Manganat ein gewisser Verlust entstehen, so brauchen doch diese Verluste an Energie nicht von vornherein als zu groß angesehen werden, da ja in unseren Elektrizitätswerken nur höchstens 25 % der Arbeitsfähigkeit des Brennstoffes zur Wirkung kommen. Freilich dürfte der Weg von einem solchen Laboratoriumselement bis zu einer technischen Anlage ein langer und schwieriger sein. Die Hauptschwierigkeit dürfte der Wid. des Elektrolyten und die Polarisation an den Elektroden (wohl besonders hoch an der Sauerstoffelektrode) bieten. Immerhin erscheint der Weg gangbar.

Die durchaus mißverständlichen „Bemerkungen über galvanische Elemente, die elektrische Energie unmittelbar aus Kohle erzeugen" von D. Tommasi (Centr. Akk. 5. 193) können hier übergangen werden.

H. Jone (Am. Pat. Nr. 764595, 1901) will allen Ernstes ein „Brennstoffelement" in folgender Weise wirken lassen: Der stromliefernde Vorgang ist anodisch: Oxydation von Sn in KOH zu K_2SnO_2, — kathodisch: Reduktion von HgO zu Hg_2O. Das K_2SnO_2 wird außerhalb der Zelle mit $Ba(OH)_2$-Lsg. in KOH, welches in das Element wieder zurückgeführt wird, und unlsl. $BaSnO_2$ umgesetzt, welches letztere mit C zu Sn reduziert wird, wobei BaO entstehen soll. Das Hg_2O bildet mit HNO_3 $Hg(NO_3)_2$. Dieses wird mit Dampf behandelt, wobei HgO und Stickoxyde entstehen, welche letztere wieder HNO_3 bilden. Das Element gibt 1,03 Volt. Die Patentschrift ist mit einer Anzahl Zeichnungen geschmückt, welche die Wirkungsweise des Elementes zu erläutern bestimmt sind.

Eine Kritik dieser Zelle sowie der von Reid (Jahrb. 10. 539) gibt C. J. Reed (Elch. Ind. 2. 18; vgl. auch El. World 52. 981).

Nach dem Engl. Pat. Nr. 12188, 1904 von H. Tourneur wird anodisch ein Sulfid in Sulfat, — kathodisch HNO_3 in Stickoxyde verwandelt. Ersteres wird durch Glühen mit C, letzteres durch Luft regeneriert.

Schwachstromelemente. R. Job (Centr. Akk. 5. 176) findet, daß Zn-Elektroden, welche sehr heiß gegossen sind, grobkörnige Struktur aufweisen und rascher angegriffen werden als bei niedriger Temp. gegossene, welche feinkörnige Struktur haben.

Ein recht beachtenswertes Patent ist das D. R. P. Nr. 149730, 1902 von L. Löwenstein. Um das Überziehen der Zn-Elektrode des Daniell-Elementes durch Cu aus der hinzudiffundierten $CuSO_4$-Lsg. des Kathodenraumes zu verhüten, umgibt Erfinder die Zn-Elektrode an der der Kathode zugewandten Seite mit einem Cu-Drahtnetz, welches mit dem Zn in leitender Verbindung steht. Die in den Anodenraum eindringenden $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen werden, sobald sie in Kontakt mit dem kathodisch polarisierten Cu-Drahtnetz kommen, auf diesem niedergeschlagen. Die Vorrichtung dürfte sich besonders bei Zellen, welche Erschütterungen ausgesetzt sind, sowie bei „Gravitationselementen", wo die Diffusion durch kein Diaphragma behindert ist, als zweckmäßig erweisen.

O. Grätzer (D. R. P. Nr. 152230, 1904) beschreibt eine Voltasche Säule, bei welcher der in Filzscheiben aufgesaugte Elektrolyt dadurch zugeführt wird, daß die ganze Säule axial durchbohrt ist und in

dem ausgebohrten Raume eine mit dem Elektrolyten gefüllte Tonzelle enthält.

Das Zn-C-Element von J. Portalier (Engl. Pat. Nr. 5891, 1903) enthält als Depolarisator eine Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$, mit H_2SO_4 und HCl versetzt. An der Anode wird eine Mischung von H_2SO_4 und HCl verwandt. Die Kapazität der Zelle soll um 30 % höher sein als die der gewöhnlichen Bichromatzellen.[1]

In H. Piqueurs (D.R.P. Nr. 150911, 1903) Zn-C-Element wird HClO als Depolarisator verwandt. Der Elektrolyt wird gezwungen zunächst die poröse C-Kathode zu durchfließen. Er gelangt danach, zu HCl reduziert, an die Zn-Anode.

Das Element von Ph. Delafon (D.R.-Pat. Nr. 149729, 1902) enthält zwei runde Kohlekathoden, um welche die Anode aus Zn-Blech in Form einer 8 herumgelegt ist.

Konstruktive Einzelheiten an einem Zn-C-Element mit festem Depolarisator bespricht E. L. Anderson (Am. Pat. Nr. 732811, 1902).

Ch. B. Schönmehl hat sich durch Am. Pat. Nr. 737285, 1902, 757355, 764826, 764827 einige Abänderungen konstruktiver Natur an seinem Lalande-Elemente (CuO-NaOH-Zn) schützen lassen (vgl. Jahrb. **9**. 415).

Lalande-Elemente eigener Konstruktion beschreibt Wiechmann (Centr. Akk. **5**. 152).

Das Gladstone-Primärelement, welches die Battery Supplies Co., Aron u. Jeliff, Newark N.J. nach Am. Pat. Nr. 742856, 1903 fabriziert, ist in der Weise angeordnet, daß die CuO-Elektrode sehr bequem ausgewechselt werden kann. Elektrolyt ist 20 % NaOH, welches mit Mineralöl übergossen ist.

H. P. R. L. Pörseke und G. A. Wedekind verwenden nach Am. Pat. Nr. 760561, 1903 als positive Elektrode für Lalande-Elemente eine Paste, welche mit CuO und Cu_2Cl_2 angemacht ist. Die Platte wird getrocknet, reduziert, oxydiert und soll sich weniger in Alkali lösen und geringere Selbstentladung zeigen, als anders hergestellte Platten.

Durch D.R.-Pat. Nr. 152659, 1902 ist A. Heil eine Zelle geschützt, deren Kathode ein Ni-Blech bildet, welches von einem Gemenge von HgO und Graphit umgeben ist, während die Anode amalgamiertes Zn, Elektrolyt Alkalilauge ist. Auch läßt sich statt letzterer Alkalisulfat — jedoch nur bei nicht amalgamiertem Zn —

1) Dieses, wie andere Patente unwichtigeren Inhalts wurden nach dem sehr gewissenhaft redigierten Centr. f. Akk.- u. Elementenk. von F. Peters ref.

verwenden. E.K. 1,42 Volt. Dem Element, welches von der bekannten Firma Umbreit u. Matthes in den Handel gebracht wird, wird ein kräftiger und konst. Strom nachgerühmt.

C. Rammelsberg (Centr. Akk. 5. 61) empfiehlt ein Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Element von P. Pruß. Die C-Elektrode ist horizontal angeordnet und mit einem Rand versehen, die Fe-Elektrode liegt horizontal darüber. Die $FeCl_3$-Lsg. wird der C-Elektrode langsam zugeträufelt und soll so gut ausgenützt werden.

G. W. Geßmann beschreibt im Engl. Pat. Nr. 12578, 1903 ein zu Theatereffekten bestimmtes Ag-AgCl-Zn-Element, dessen beide Elektroden die Form $^1/_2$ mm dicker, 25 mm breiter, 210 bis 220 mm langer Bänder haben, die mit Seide umhüllt und isoliert gegen einander gelegt sind, so daß sie die Form eines Kopf- oder Hutbandes haben. Zwischen beide Bänder wird in ausgepreßten Vertiefungen derselben eine $AgCl$-CaC_2-Paste eingetragen, welche als Elektrolyt dient.

W. H. Roths (D.R.-Pat. Nr. 146307, 1902) negative Elektrode für Primär- und Sekundärelemente wird in der Weise hergestellt, daß in einen porösen, zylindrischen Behälter Metallspäne, Gewebe oder Drähte, entweder für sich, oder mit Oxyden oder anderen Massen untermischt, unter Anwendung eines Keiles, welcher in die Masse hineingetrieben wird, dicht zusammengepreßt werden.

E. W. Suse (D. R.-Pat. Nr. 147358, 1902) läßt die eine Elektrode seines Elementes rotieren (und zwar durch einen von eben der Zelle angetriebenen Elektromotor!). An der Elektrode sind Bürsten befestigt, welche die andere Elektrode fortwährend reinigen. Die so abgescheuerten Verunreinigungen sollen von einer am Boden aufgetragenen klebrigen, nichtleitenden Schicht festgehalten werden.

Eine Reihe von Patenten H. Halseys (Am. Pat. Nr. 734546 bis 734549, 734857, 734858, 736248, 1902) schützt Einzelheiten seiner Zellen mit rotierenden Elektroden bezw. rotierenden Elektrolyten (s. Jahrb. **10**. 540).

Das sog. „Nitro"-Element von Böttger und Quark in München ist nach der Beschreibung (Elch. Z. **11**. 5) ein Bunsen-Element, mit Kohlezylinder, in welchem mittels eines übergreifenden Randes die Tonzelle hängt, welche mit Gummi abgedichtet ist. Die Zn-Platte hängt an einem Porzellandeckel in der Zelle. Durch den Kohleflansch führt ein Rohr, welches an eine Gasableitung angeschlossen ist. Der erschöpfte Depolarisator wird durch Zusatz von „Nitronregenerator" wieder brauchbar gemacht. 1 Amp.-Std. bei 1,8 bis 1,7 Volt Spannung kostet 0,3 bis 0,35 Pfg.

Thermoelemente.

Das Thermoelement von A. Heil (s. Jahrb. **10.** 542) wird von der Elektrotechnischen Werkstätte Darmstadt zunächst für 4 und für 8 Watt in den Handel gebracht (Centr. Akk. 5. 126).

H. Bremer (D.R.-Pat. Nr. 145661, 1902) nutzt die Wärme, welche durch Leitung von der warmen Stelle (*a*) Fig. 95 zur kalten (bei *d*) verloren geht, in der Weise aus, daß er diese Wärme, welche im Schachte *b* mit der Luft aufsteigt, auf die Lötstelle eines zweiten Elementes übergehen läßt, dessen E.K. sich der des ersten Elementes addiert. Die von diesem zweiten Element fortgeleitete Wärme dient dazu, um ein drittes Element zu betreiben.

Fig. 95.

W. H. Bristol hat sich durch Am. Pat. Nr. 764174 bis 178, 1904 Thermoelemente aus Wolframstahl-Nickel (bezw. Nickel-Legierungen) schützen lassen. Das Wo kann auch durch Mn und Cr ersetzt werden. Der größte Teil der Patente betrifft konstruktive Details an Thermoelementen für Temp-messungen.

A. C. Cloman will nach Am. Pat. Nr. 761971, 1903 Elektrizität in der — natürlich hoffnungslosen — Weise erzeugen, daß er einen Stahlstab an einer Stelle durch Gas erhitzt, an einer anderen durch aufgeblasene Luft abkühlt und von Zeit zu Zeit Luft und Heizung wechselt.

G. A. Le Roy setzt nach Franz. Pat. Nr. 338384, 1903 den Legierungen von Sb und Zn Al zu. Diese Legierungen sollen weniger leicht schmelzbar, dauerhafter und von stärkerer elektromotorischer Wirkung, als die bisher verwandten Al-freien sein.

Die Säule von Merle J. Wightman (Am. Pat. Nr. 773838 bis 900, 1901), bestehend aus ZnSb und NiCu-Elektroden, wird an der einen Lötstelle durch Flammengase geheizt und durch eine an der anderen Lötstelle angebrachte Wasserleitung gekühlt. Der Wid. der sehr massiven Anordnung ist sehr gering, — der Wärmeverlust durch Leitung dementsprechend sehr groß.

Dem Am. Pat. Nr. 775187, 1903 von J. A. Lyons und E. C. Broadwell liegt der interessante Gedanke zugrunde, die Wärme-

verluste, welche durch Leitung von der heißen zur kalten Stelle verloren gehen, dadurch zu verringern, daß das Elektrodenmaterial in der Form von leicht gepreßten Pulvern angewandt wird, wodurch die elektrische Leitf. gegenüber kompaktem Material auf $^1/_2$ bis $^1/_4$, die Wärmeleitf. dagegen auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{300}$ herabgedrückt wird. Fig. 96 zeigt eine solche Säule, bestehend aus konzentrischen Metallringen b b_1 b_2, welche auf der Innenseite hochpoliert, nach außen zu geschwärzt sind, um die Wärmeabgabe nach der kalten Außenseite der Säule zu befördern. Zwischen diesen Ringen liegt die Elektrodenmasse. Diese besteht vorzugsweise aus fein verteiltem Cu ($c\,c_1\,c_2$), deren Teilchen elektrolytisch mit Bi überzogen sind, einerseits, andererseits aus C_2S, mit 8% Sb versetzt ($d d_1 d_2$); e sind isolierende Ringe aus Asbest oder ähnlichem Materiale.

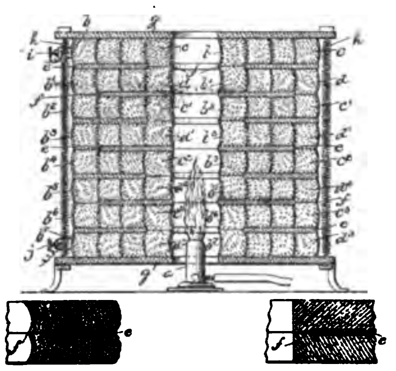


Fig. 96.

Nach Am. Pat. Nr. 775188, 1903 desselben Erfinders werden Phosphide, Arsenide, Boride, Silicide, Sulfide, Selenide, Telluride verwandt, beispielsweise eine Mischung aus etwa gleichen Teilen FeS und PbS einerseits, CuP andererseits.

Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — In wirtschaftlicher Hinsicht ist das Jahr insofern ein bedeutsames für die deutsche Akkumulatorentechnik gewesen, als die Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen-Berlin, bekanntlich von jeher die größte und leistungsfähigste der deutschen Fabriken, die meisten übrigen Firmen in sich aufgenommen hat. Die noch vorhandenen Firmen bilden mit der Akkk.-Fabrik A.-G. größtenteils ein Syndikat. Es ist diese Lage einerseits das Ergebnis kaufmännischer und technischer Überlegenheit, andererseits auch die Folge davon, daß auf dem Gebiete des Bleiakkumulators seit Jahren nichts Rechtes mehr zu machen war. Der Gegenstand erscheint heut technisch durchgearbeitet. Während noch vor fünf Jahren jede Firma mehr oder weniger aufrichtig von der Überlegenheit ihrer Fabrikate über die der Konkurrenz überzeugt war, oder mindestens Neuerungen im Auge hatte, von welchen sie es war, bot sich, als sich diese Hoffnungen als trügerisch erwiesen haben, den Fabrikanten keine zu weiteren Kämpfen verlockende Aussicht mehr, auf technischem Gebiete

der mächtigen Konkurrenz zuvorzukommen. Die Entw. des Bleiakk. nähert sich „asymptotisch" ihrer Grenze, welche die übrige Elektrotechnik längst erreicht zu haben scheint. Von Verbesserungen ist also auch in diesem Jahre wenig zu berichten. Gleichwohl ist an „Erfindungen" kein Mangel, da sich der uneingeschränkten Phantasie dilettantischer Erfindungen immer noch viel Spielraum bietet. Im nachfolgenden wird auch dieses Mal nur eine Auslese aus dem großen Materiale geboten.

Von Veröffentlichungen allgemeinen Inhalts sei zunächst erwähnt, daß F. Loppé (Ind. elch. **13**. 125) die maximale, praktisch erreichbare Kapazität eines Akk. zu 28,1 Amp.-Std. pro kg der Zelle berechnet. Er nimmt hierbei an: eine Ausnützung der Masse von 60 %, das Gewicht der Träger = 25 % des Massengewichts, das Gewicht der Bleileisten, Isolatoren des Gefäßes = 4,64 g, endlich die theoretisch erforderliche Menge des Elektrolyten, um 1,8 Volt am Ende der Entladung aufrecht zu erhalten. Ref. möchte als Beweis dafür, daß die Konstruktionsprinzipien der transportablen Zellen trotz des großen Bedürfnisses in den letzten fünf Jahren im wesentlichen die gleichen geblieben sind, erwähnen, daß er in einem im Jahre 1900 abgegebenen technischen Gutachten unter Einsetzung nahe derselben Zahlen wie Loppé und bei ähnlicher Berechnungsweise zu 29,5 Amp.-Std. pro kg gelangte. Bereits damals konnte auf ältere Typen hingewiesen werden, welche — allerdings bei großer Gebrechlichkeit — 20 Amp.-Std. pro kg gaben. — Noch heute wird von haltbaren Typen diese letztere Zahl längst nicht erreicht.

Über die amerikanische Akk-ind. macht E. Lyndon (El. Rev. New York **44**. 70) Angaben. Hervorgehoben sei, daß die Electric Storage Battery Co. ihre mit Chlorid hergestellte negative Platte durch eine kastenartige (der Platte der Akkk-Fabrik A.-G. ähnliche) — s. unten — ersetzt hat. Das Geschäft in Automobilbatterien im Jahre 1903 wird auf nahezu 1 Million Doll. geschätzt.

Einen sehr wertvollen Aufsatz über die „Elektromobil-Industrie" bringt W. A. Th. Müller (Centr. Akk. **5**. 117, 158, 229). Wir können auf diesen aus sehr sachverständiger Feder stammenden Artikel, welcher dieser Ind. eine günstige Prognose stellt, hier nur hinweisen.

Einen Bericht über die Akkk. auf der Pariser Automobil-Ausstellung Dezember 1903 bringt H. L. Joly (Centr. Akk. **5**. 37).

Lenggenhager (Centr. Akk. **5**. 225) macht Angaben über die Rentabilität elektrischer Droschken.

In Paris sind nach L. Fournier (Centr. Akk. **5**. 271) 15 elektrische Postautomobile eingestellt für den Verkehr zwischen den

Bahnhöfen und der Hauptpost. Die Platten halten 180 (positive) resp. 360 (negative) Entladungen aus.

Einen Artikel über Akkk. als Stromquelle für die Mikrophone der Fernsprechstellen bringt L. Brückmann (Elektrot. Z. **1904**. 838). Die Akkk. (von welchen zu diesem Zwecke in den Jahren 1898 bis 1904 18500 in Betrieb waren) haben sich nicht recht bewährt. Es erwies sich nämlich als unmöglich, die untere Entladungsgrenze zu erkennen. Die Zellen wurden daher vielfach unterentladen. Die Ladung ist bei der stets eintretenden starken Sulfatierung umständlich und zeitraubend. Die Lautübertragung ist bei Akkk. besser als bei Trockenelementen, jedoch ist dieser Vorzug hinfällig geworden, da die Empfindlichkeit der jetzigen Mikrophone eine höhere ist, so daß jetzt statt zweier Trockenelemente nur eines genügt.

Über die Konstruktion von Akk-platten unter besonderer Berücksichtigung hoher Entladung handelt W. W. Donaldson (El. World **43**. 997).

Praktisch scheint der Kapazitätsmesser für Zündbatterien, welchen die Gülcher Akkumulatoren-Fabrik herstellt (Centr. Akk. **5**. 46). Derselbe besteht in einem Voltmeter von sehr geringem Wid., so daß im Moment der Messung ein Entladestrom von etwa 1 Amp. der zweizelligen Batterie entnommen wird. Die Skala ist zwischen 3,6 und 4,1 Volt rot markiert und in 0,1 Volt geteilt. Die Stellung der Nadel innerhalb dieses Feldes gibt ein leidlich gutes Maß für den Entladungszustand der Batterie.

Fig. 97.

Einen originellen Apparat zur Messung des Ladungszustandes einer Batterie hat J. T. Niblett (Engl. Pat. Nr. 23115, 1902) angegeben. Das gläserne ringförmige Rohr (Fig. 97) ist in seiner unteren Hälfte mit Hg, in seiner oberen Hälfte mit Hg-Salzlsg. gefüllt und mit Pt-Elektroden *g* versehen. Der Hahn *e* bleibt geschlossen. Die Elektroden sind an die Enden eines vom Batteriestrome durchflossenen Shunts angeschlossen. Der das Instrument durchfließende Teilstrom führt Hg von *d* nach *i*, resp. bei umgekehrter Stromrichtung von *i* nach *d*. Die Höhendifferenz der Hg-Menisken ist ein Maß für den Entladungszustand. Bei einer bestimmten Differenz der Hg-Menisken ist die Batterie entladen. Die beiden Hauptnachteile des Instruments: Empfindlichkeit des Wid. des Elektrolyten gegen Temp-änderung und besonders die beträchtlichen, durch die starken Konz-änderungen des Elektrolyten

sich ausbildenden Polarisationen dürften die Verwendung des sinnreichen App. illusorisch machen.

Die dem gleichen Zwecke dienende Vorrichtung von A. Micka (D. R.-Pat. Nr. 149459, 1903) besteht aus zwei mit Marken versehenen Schwimmern, deren einer in der Säure der Zelle frei schwimmt, während der andere in einem Reagenzglas-ähnlichen Gefäß schwimmt, welches in der Zellensäure sich befindet und dessen Mündung unter der Säureoberfläche liegt. Das Reagenzglas füllt sich am Ende der Ladung mit dem schweren Elektrolyten, welcher auch während der Entladung im Glase zurückbleibt. Die Differenz der Schwimmermarken soll das Maß für den Entladungszustand abgeben.

Von großem Interesse für die gesamte Bleitechnik ist eine Mitteilung von Dr. R. Umbach (Centr. Akk. 5. 145). Dr. F. Blum (Frankfurt) hat danach beobachtet, daß Schwefelblei im Gegensatze zu sämtlichen anderen Pb-Verbb. im Organismus unschädlich ist. Er empfiehlt gegen Pb-Gefahr eine S-haltige Seife „Akremninseife", welche die Umwandlung der in den Hautporen befindlichen Pb-Verbb. in PS vollzieht (Wiener Mediz. Wochenschrift 13). Es zeigte sich nämlich, daß nach dem Waschen der von Pb-Verbb. schmutzigen Hände mit gewöhnlicher Seife mehr Pb (H_2S-Probe) auf der Hand verblieb (infolge Bildung unlsl. Seifen), als beim Waschen mit reinem Wasser.

Großoberflächenplatten.[1] — Die G. O. P. von W. Kraushaar und Bleiwerk Neumühl Morian & Cie. (D. R.-Pat. Nr. 138794, 1901) zeigt Fig. 98 u. 99. Charakteristisch für dieselbe ist, daß die Rippen nicht die Plattenbreite durchlaufen, sondern in gegeneinander versetzte Stege unterteilt sind. Die Lamellen erhalten Einschnitte, welche gleichfalls nicht in eine Linie fallen, wodurch eine Schwächung des Plattenquerschnitts, wie sie bei durchlaufenden Einschnitten eintreten würde, vermieden und gleichzeitig ein besseres Ausfließen erzielt wird.

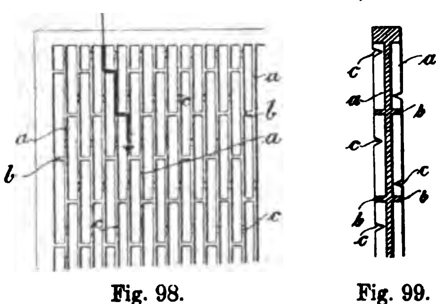


Fig. 98. Fig. 99.

Durch Am. Pat. Nr. 744895, 1900 hat sich J. Bijuz eine Platte schützen lassen, welche ähnlich der von Gülcher (Jahrb. 8. 396)

1) Abgekürzt G. O. P.

dadurch erzeugt wird, daß aneinandergelegte Pb-Streifen mit Pb umgossen werden.

Die Platte der Pflüger-Akkumulatoren-Werke (D. R.-Pat. Nr. 147623, 1903, Fig. 100) besteht aus zwei Scharen von wellenförmig verlaufenden Pb-Fäden, welche an den Kreuzungsstellen miteinander verwachsen sind. Die Platte wird durch Pressen aus einem Mundstück erzeugt, welches aus zwei sich periodisch gegeneinander bewegenden Kämmen (Fig. 101 bis 103) besteht. Schnitt *5* entspricht der Kammstellung Fig. 101, Schnitt *6* entspricht Fig. 102, Schnitt *7* Fig. 103.

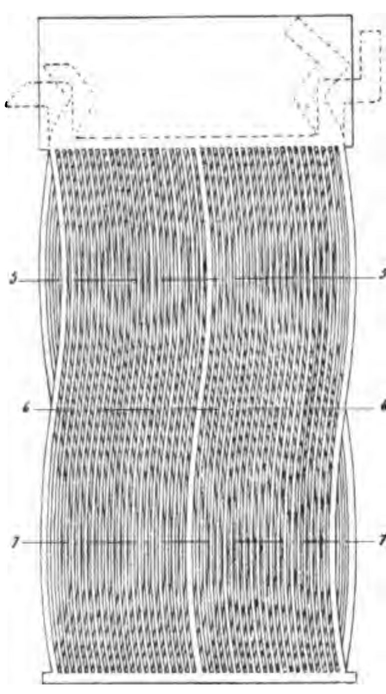


Fig. 100.

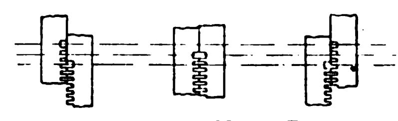


Fig. 101. Fig. 102. Fig. 103.

E. Engelmann (D. R.-Pat. Nr. 148618, 1902) furcht Bleiplatten in einer von bekannten Verfahren nicht wesentlich abweichenden Weise, indem er die Platten mit messerähnlichen Werkzeugen bearbeitet.

Nach C. Roderburgs Engl. Pat. Nr. 1088, 1903 werden die positiven Plantéplatten völlig zu Pb-Schwamm reduziert und in diesem Zustande versandt, da der Bleischwamm besser auf der Platte haftet als das PbO_2. Um gleich nach der ersten Ladung den Höchstwert der Kapazität zu erreichen, werden die Schwammbleiplatten vor dem Versand in Sälzlsg. getaucht und dann an der Luft getrocknet.

Die (pastierte) G.O.P. von W. J. Redmond (Am. Pat. Nr. 758692, 1902) enthält eine große Zahl kleiner Stifte (40 pro qcm), welche mit einem Messer aus der Platte herausgearbeitet werden.

J. H. Mercadier (Am. Pat. Nr. 767906, 1904) stellt eine poröse Pb-Masse in der Weise her, daß er in geschmolzenes Pb während des Abkühlens PbO oder ZnO einträgt und während des Erstarrens die Masse knetet. Dieselbe zeigt sich nach dem Erstarren als von zahllosen Höhlungen durchzogen und sehr fest.

Formierung. — A. Lejeune (D. R.-Pat. Nr. 150620, 1902; vgl. auch Electricien **27**. 245) formiert unter Verwendung von Säure

von 3° B. in der Weise, daß er, sobald sich der rötliche Anflug zeigt, dem Elektrolyt Stoffe zusetzt, welche das PbO_2 wieder zu PbO reduzieren, wie besonders Glukose oder Oxalsäure. Die PbO-Schicht ist nach dem Erfinder durchlässiger als das PbO_2, und unter der Schicht findet dann erneuter Angriff des Pb statt. Danach wird wiederum Glukose zugesetzt. Die Platte wird schließlich in verd. HSO_4 aufgeladen. — Der wesentliche Grund für den Angriff des Pb unter der PbO-Decke dürfte wohl der sein, daß PbO Nichtleiter ist und der Strom gezwungen ist, am Pb in den Elektrolyten einzutreten, während das gut leitende PbO_2 die Stromlinien aufnimmt und so das Pb schützt.

J. Diamant (D. R.-Pat. Nr. 157195, 1903) verwendet zum Formieren Zusätze von Sulfosäure und Oxysulfosäurederivaten des Methans. Dieselben haben nach dem Erfinder vor anderen Formierungsmitteln den Vorzug, daß sie im Verlaufe des Formierungsprozesses ohne Bildung schädlicher Stoffe zu CO_2 und SO_4H_2 oxydiert werden.

F. Peters setzt seine Formierungsversuche mit NH_3-haltigen Elektrolyten (s. Jahrb. **10.** 548) fort (Centr. Akk. **5.** 1, 13, 26, 38). Durch den Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zur NH_3-Lsg. wird die Haltbarkeit des PbO_2-Überzuges verbessert. Der NH_3-Gehalt bleibt am besten unter 0,2 %; Zusatz von $MgSO_4$ sowie von Na_2SO_4 scheint die Ausbeute an PbO_2 zu beeinträchtigen. Phosphat-, Sulfit- und Thiosulfatzusatz zur NH_3-Lsg. sind ohne erhebliche Wirkung. Chlorat-, Perchlorat-, Nitrat-, Formiat-, Acetatzusätze wirkten, wie zu erwarten, begünstigend. Cyanid, Nitrit sind ohne Wirkung.

Unter dem Titel „Chlorat oder Perchlorat“ teilt Schmidt-Altweg (Centr. Akk. **5.** 241) Formierungsversuche mit $KClO_3$ mit. Vf. schließt aus dem Umstande, daß die Wirksamkeit seines Bades mit der Häufigkeit des Gebrauches zunimmt, daß Chlorat besser wirkt als Perchlorat, ohne daß Parallelversuche mit letzterem angestellt werden. — Die Versuche des Vf. sprechen aber vielmehr zugunsten des Perchlorats, denn die Verbesserung des Elektrolyten dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit der allmählichen Umwandlung des Chlorats in Perchlorat zuzuschreiben sein.

Masseplatten. — Eine neue negative Platte verwendet die Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Die Platte resp. deren Herst. ist der Gesellschaft bezw. ihr nahe stehenden Stellen durch mehrere Patente geschützt.

D. R.-Pat. Nr. 153139, 1902: Das Zusammenschrumpfen des Pb-Schwammes, welches bekanntlich mit einer Kapazitätsabnahme

verbunden ist, wird verhindert, wenn der ursprünglich eingetragenen Masse eine hinreichende Menge fein verteilter inerter Körper, wie Bimsstein, Porzellanmehl u. dgl. zugesetzt wird. Je nach der Menge der Zusätze tritt ein starkes Aufquellen der wirksamen Masse bis auf das Doppelte des Vol. und darüber ein, so daß der Säure der Zutritt in das Innere der Elektrode gewahrt bleibt. Eben deshalb aber, weil solche Masse aus der Ebene des Gitters herauswuchs und abbröckelte, war eine gewerbliche Ausnützung dieser Beobachtung bisher unmöglich. Die Erfinderin bedeckt nun, um das Herausbröckeln zu verhindern, in bekannter Weise das Gitter mit perforierten Deckplatten und füllt die Gitteröffnungen, um Raum für die Aufquellung zu schaffen, nur zur Hälfte mit der Masse. Letzteres geschieht in der Weise, daß der Teil der Öffnungen, welcher unpastiert bleiben soll, beim Pastieren mit Leeren angefüllt wird. Fig. 104 bis 110 zeigen beispielsweise versch. Arten der Zellenfüllung. Auch kann man der Masse lsl. Körper zusetzen, welche vor der Ladung herausgelöst werden, so daß ein leerer Raum für die Ausdehnung entsteht. In Fig. 109 besteht die Elektrodenplatte aus zwei gleichen je auf der einen Seite mit einer durchlöcherten Platte geschlossenen Gittern, deren Stege b einander gegenüberstehen, und von denen nur das eine Gitter mit Masse c gefüllte Zellen besitzt, während die Zellen d des anderen Gitters leer bleiben. In Fig. 110

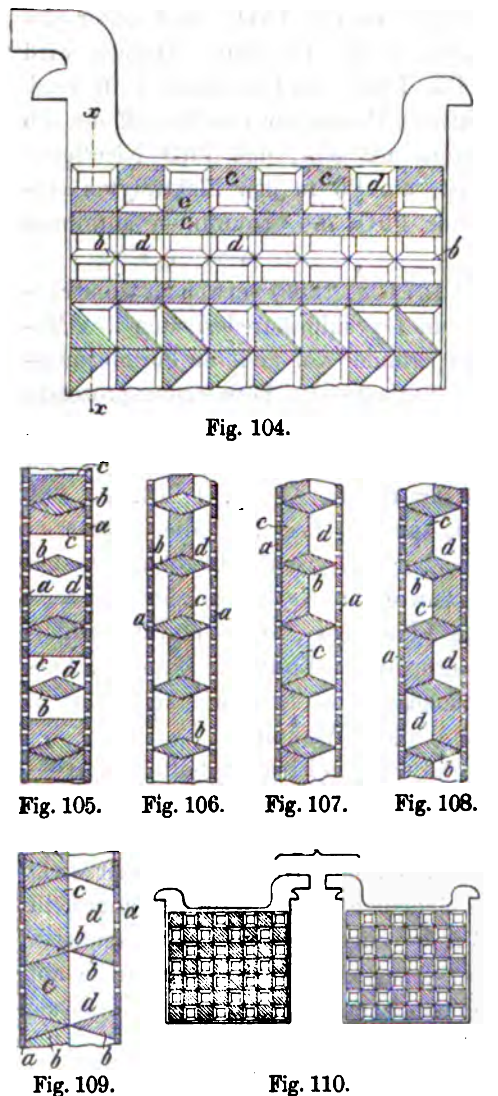


Fig. 104. Fig. 105. Fig. 106. Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110.

sind die Zellen jeder Hälfte abwechselnd leer und gefüllt derart, daß beim Zusammenfügen jedesmal eine gefüllte Zelle einer leeren gegenüberliegt. Die Vereinigung der Gitter erfolgt am besten mittels anhogener Lötung.

Nach D. R.-Pat. Nr. 150081, 1903 von L. Strasser wird der leere Raum im Innern der Öffnungen durch Perforieren der gepasteten Platte hergestellt. Dabei bestand die Schwierigkeit, daß die Deckplatte bei der Bewegung der Patrize eingedrückt wurde. Es wird nach dem Patent so verfahren, daß zunächst die obere Pb-Platte auf die Matrize *d* (Fig. 111) gelegt und perforiert wird, so daß die Stempel vollständig eindringen. Darauf wird die Patrize, an welcher die Pb-Platte hängen bleibt, gehoben, und die untere Pb-Platte mit der darauf liegenden Masse auf die Matrize gebracht und perforiert. Um die Platte loszulösen, wird Teil *c*, welcher bisher mit *a* verbunden war, von *c* losgelöst und mit *d* verbunden, wodurch sich beim Herausziehen von *a* die Platte von *a* losstreift.

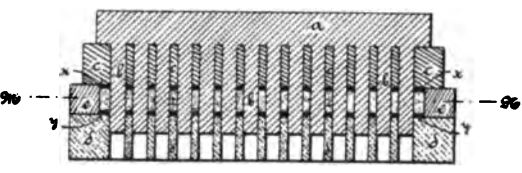


Fig. 111.

Ähnlich der Platte der Akkk-Fabrik A.-G. ist die von Chamary (Franz. Pat. Nr. 333723, 1903), welche als positive wie negative Elektrode dienen soll (la rév. él. **1904**. 232), sowie auch die durch Gießen hergestellte von A. Müller (Engl. Pat. Nr. 273, 1903).

Eine Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer abwechselnd mit Vorsprüngen versehenen und durchbrochenen Metallplatte besteht, ist H. Danzler durch D. R.-Pat. Nr. 146063, 1902 geschützt. Die beiden einander gleichenden Elektroden sind horizontal so angeordnet, daß die Vorsprünge jeder Platte in die Ausschnitte der Nachbarplatte hineinragen. Durch diese Anordnung soll gute Zirkulation des Elektrolyten erzielt werden.

O. Frank (Am. Pat. Nr. 749785, 1903) gießt eine Platte, welche Fig. 113 im Schnitt zeigt. Die dünnen Blätter *e* werden, wie Fig. 112 u. 114 zeigen, durchstanzt, so daß sie die aufgetragene wirksame Masse fest umschließen.

H. Celestre und F. Gondrand (D. R.-Pat. Nr. 147659, 1901) formen aus der Paste zunächst kleine Röhren, Bänder oder Streifen und vereinigen dieselben, nachdem sie in die Gitter gebracht sind, durch leichten Druck miteinander. Dadurch soll große Porosität erzielt werden.

G. Rosset (Engl. Pat. Nr. 23482, 1903) verwendet Bleischwamm, welcher kathodisch aus $Pb(C_6H_8O_2)_2$-Lsg. gewonnen wird, als Material für die Masse. Er verspricht sich von den geringen Essigsäuremengen, welche in der Masse verbleiben, eine „die Reaktions und damit die Kapazität erhöhende“ Wirkung (!).

In der Anwendung von NH_4SH-Lsg. zur Herstellung der Masse sieht H. Fredet (Franz. Pat. Nr. 328856, 1903, Ecl. el. **37.** Spl. 9) eine Reihe von Vorteilen. Insbesondere soll man so eine um ca. 25 % dichtere Masse erzielen.

W. Heym ist unter D.R.-Pat. Nr. 147459, 1903 eine zwar billige, aber auch recht primitive Taschenbatterie geschützt worden, welche nicht so sehr leicht sein dürfte, als der Erfinder annimmt. An den gegenüberliegenden Wänden eines Celluloidkästchens liegt je ein dünner Pb-Streifen an, welcher mit einer PbO-Paste bedeckt ist. Der übrige Raum der Zelle wird nach der Formierung mit galatinierten Elektrolyten gefüllt und die Zelle vergossen.

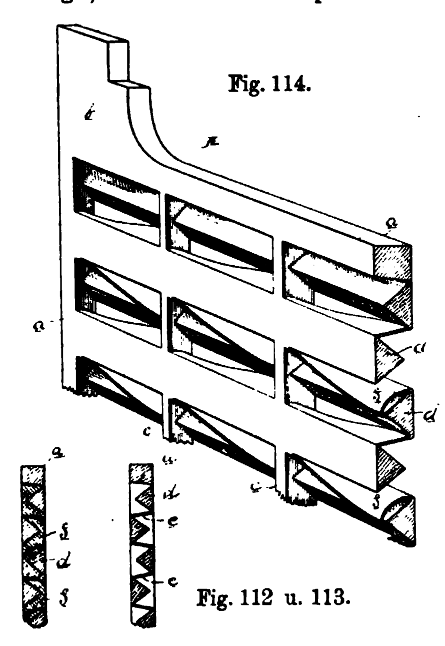


Fig. 114.

Fig. 112 u. 113.

Nach D.R.-Pat. Nr. 153098 der Pflüger Akkumulatoren-Werke werden die pastierten resp. bereits formierten Gitterplatten einer Temp. von 400 bis 500° ausgesetzt, wobei der Pb-Träger aus der Masse herausfließt bis auf eine dünne an der Masse fest anhaftende Metallhaut. Dadurch wird — natürlich auf Kosten der Stabilität und Leitf. — an Gewicht gespart, sowie auch eine vorteilhafte Zirkulation des Elektrolyten die entstandenen Röhren entlang erzielt.

R. Götze (D.R.-Pat. Nr. 155105, 1902) macht Pb-Schwammplatten, welche später in der Anlage zu Positiven peroxydiert werden sollen, dadurch geeigneter zum Versand, daß er sie mit $ZnSO_4$-Lsg. tränkt. Die Salzteilchen, welche sich in die Poren des Metalles einbetten, verhindern das allmähliche Zusammenbacken desselben.

A. Meygret (D.R.-Pat. Nr. 152630, 1901) überzieht seine perforierten Elektroden mit Firnis, Kollodium, Celluloid u. dergl. und versieht diesen Überzug dann mit feinen Löchern.

Weitere auf Pb-Akkumulatoren bezügliche Patente. — C. Jeantand (Franz. Pat. Nr. 305088, 1903) stellt eine Isolierhülle in der Weise her, daß er Asbestfäden mit einer isolierenden Masse (z. B. Vaseline, Paraffin, Teer) tränkt und danach horizontal um die Platte wickelt, so daß dieselbe vollkommen bedeckt ist.

Franz. Pat. Nr. 332041, 1903 desselben Erfinders beschreibt ein Diaphragma aus Holzlamellen von sehr geringer Dicke ($>$ 1 mm). Die Durchlässigkeit für Elektrizität und Flüssigkeit ist sehr groß; das Diaphragma folgt dem Wachsen und Anschwellen der Platte.

Um Angriff der Holzdiaphragmen durch anodische Wirkung zu verhüten, wird nach Am. Pat. Nr. 747892, 1902 von H. Rodman zwischen Holz und positive Elektrode eine Gummiisolation gelegt.

Das Diaphragma von J. L. Roberts (Am. Pat. Nr. 741592, 1903) besteht aus einem mit SO_2 - Gallerte gefüllten Glasgewebe.

Die Knickerbocker Trust Cie hat sich durch D. R.-Pat. Nr. 147979, 1900 die Verwendung gewisser kalcitischer Tuffe, welche aus Silikaten und kohlensaurem Kalk bestehen, als Aufsaugmaterial für Elektrolyten schützen lassen.

R. N. Chamberlain findet, daß der Akk. am günstigsten bei etwa 32° arbeitet. Er läßt sich zur Erzielung dieses Optimums durch Am. Pat. Nr. 746289, 1901 die Anbringung einer Heiz- und Kühlvorrichtung in der Zelle schützen.

A. Riasse (Franz. Pat. Nr. 330382, 1903 Ecl. el. 47 Spl. X) verbindet jede Platte metallisch mit einem Behälter, welcher unter derselben so angeordnet ist, daß sich die Masse in demselben festsetzt. Die abgefallene Masse beteiligt sich hier noch etwas an der Stromlieferung.

Eine Vorrichtung, um die Platten eines Elementes oder einer Batterie ohne Zuhilfenahme von Schraubklemmen mit ihren Ableitungen zu verbinden, beschreibt D. R.-Pat. Nr. 150831, 1903 von E. Wiechmann.

L. Lucas (D.R.-Pat. Nr. 154085, 1903) verwendet abgefallene PbO_2-Masse dazu, Fe- und Mn-Verbb. in alkalischer Lösung zu fällen und so von Zn zu trennen. Der $PbSO_4$-Gehalt befördert rasches Absetzen der Niederschläge.

Nichtblei-Akkumulatoren. — L. Fiedler und Fr. J. Gerard (Engl. Pat. Nr. 13931, 1903) ordnen in PbO_2-Zn-Zellen das Zn-Amalgam in einem Teller an, an dessen Unterseite sich die PbO_2-Elektrode, mit dem Zn-Amalgam leitend verbunden, befindet. Eine An-

zahl solcher Teller wird voneinander isoliert, übereinander geschichtet. Der dazwischen befindliche Elektrolyt wird gelatiniert.

Die Firma Ziegenberg & Co. fabriziert einen Zn-PbO_2-Akk. (Techn. Rundschau d. Berliner Tagebl. **11**. 201), welcher in Verfolgung einer Idee O. v. Rothmunds (Jahrb. **8**. 400) so konstruiert ist, daß die entladenen PbO_2- und zerstörten Zn-Platten leicht durch frisch aufgeladene Elektroden, welche mitgeführt werden, ersetzt werden können. An Stelle von Zn kommt eine säurebeständige Zn-Legierung zur Verwendung. Die PbO_2-Platte wird mit konz. H_2SO_4 getränkt aufbewahrt und so eingesetzt. Die Zelle gibt 50 W.-Std. pro Kilogramm Totalgewicht. Die Kapazität kann durch einen besonderen Kunstgriff sogar auf 70 bis 80 W.-Std. erhöht werden. Aus der eingedampften $ZnSO_4$-Lsg. wird das Zn elektrolytisch in brauchbarer Form wieder gewonnen, während gleichzeitig die entladene PbO_2-Elektrode aufladen wird.

Die Zelle von E. Commelin und R. Viau (Franz. Pat. Nr. 330376, 1903, vgl. a. Bericht über die Akkk. a. d. Pariser Automobilausst. 1903, Centr. Akk. **5**, 37) enthält PbO_2-Platten als positive Elektroden und in Körbchen befindliches Cd als negative Elektrode, 10proz. H_2SO_4 als Elektrolyt. Nach Erschöpfung wird der Elektrolyt bezw. das Cd erneuert; die PbO_2-Platte wird aufgeladen, indem der Hartbleibehälter der Zelle als Kathode für den Ladestrom verwandt wird.

Einen neuartigen Vorschlag macht A. G. Betts (A. Pat. Nr. 759065/6, 1903). Er verwendet eine konz. Lsg. von Bleifluorsilikat ev. unter Zusatz von etwas saurem Kupferfluorsilikat. Der Elektrolyt (spez. Gew. 2,38) enthält auf 1 kg H_2O 900 g Pb und 635 g $SiFl_6H$. Beim Laden mit 1 bis 2 Amp/qdm wird PbO_2 in dichter haftender Form, andererseits Pb oder Cu abgeschieden. Da im Verlaufe der Entladung die Masse ihren Kontakt verliert, sollen die Elektroden (besonders geeignet ist Graphit) Vorrichtungen zum Festhalten oder Auffangen der abfallenden Masse erhalten. Statt $SiFl_6H_2$ kann auch $BoFl_4H$, $TiFl_6H_2$, statt des Graphits Kohle, Platin, — als negative Elektrode Cu, Ag benutzt werden.

M. J. B. A. Colletas läßt sich durch D. R.-Pat. Nr. 149681, 1901 einen „Akkumulator" Kohle — $CuSO_4$ in 10proz. H_2SO_4 — PbO_2 schützen. Bei mindestens 7 % $CuSO_4$-Gehalt und bei mindestens 1 Amp/qdm soll sich auf der Kohle Cu_2H_2 (!) niederschlagen. Die Ladespannung soll $3^1/_2$ Volt betragen, das Kupfer 1500 Vol. H gebunden enthalten. Die Zelle soll 30 % mehr Kapazität als eine mit Cu zusammengesetzte liefern. Man kann die Cu_2H_2-Elektrode im trockenen Zustande beliebig lange unverändert aufbewahren.

Alkalische Zellen. — Die Akkk. Edisons und Jungners haben praktische Erfolge noch nicht errungen. Es ist beiden noch nicht gelungen, den Bleiakk. nur aus dem elektrischen Automobil, für welches sich letzterer so schlecht eignet, zu verdrängen; um vieles weniger scheint die Hoffnung heut berechtigt, welche Edison einst an die Erfindung knüpfte, nämlich das Benzinautomobil, welches sich in den letzten Jahren so außerordentlich vervollkommnet hat, aus dem Felde zu schlagen.

Der Patentstreit zwischen Edison und Jungner (s. Jahrb.) hat durch Edisons persönliches Eingreifen eine pikante Wendung erhalten. Edison beschwerte sich nämlich beim Patentamt gegen einige Prüfer, welche nach seiner Behauptung Ansprüche aus einem seiner Patente einem anderen Erfinder mitgeteilt hätten, so daß dieser sein früher angemeldetes Patent (es ist das Jungnersche Pat. Nr. 738110 vom 1. Septbr. 1903) durch nachträgliche Änderung unter Benutzung der Anmeldung Edisons verbessern konnte. Als Edison beim Patentamt keine Genugtuung erhalten konnte, wandte er sich an den Präsidenten Roosevelt. Letzterer veranlaßte eine Untersuchung, deren Ergebnis war, daß Edisons gegen die Prüfer erhobene Anklage auf Nichtsachverständigkeit, Pflichvernachlässigung und Amtsmißbrauch in allen wesentlichen Punkten abgewiesen, jene Prüfer jedoch in eine andere Abteilung versetzt wurden (Centr. Akk. 5. 157).

Es ist schwer zu entscheiden, welchem von beiden Erfindern die Priorität zuzusprechen ist. Man kann die beiderseitigen Verdienste dahin abgrenzen, daß alle wesentlichen, die Erfindung betr. Ideen von Jungner zuerst ausgesprochen wurden, während ihn in der technischen Verwirklichung dieser Ideen der an technischen Mitteln und technischem Können überlegene Edison überholte. Wenn auch Jungners D. R.-Pat. Nr. 110210 vom März 1899, welches alkalische Akkk. „mit unveränderlichem Elektrolyten" schützt, wohl als zu weit gefaßt anzusehen sein dürfte, so spricht doch bereits sein Schwed. Pat. mit Priorität vom 29. Jan. 1901 von der Kombination Nickelsuperoxyd-Eisen. Auf die Wichtigkeit des zur Erhöhung der Leitf. der Massen dienenden Graphitzusatzes hatte bereits sein Engl. Pat. Nr. 15880 vom 23. Okt. 1895 aufmerksam gemacht. Edisons erste Patente auf die Kombination Eisen-Nickel datieren dagegen erst vom Februar 1901. Man muß aber Edison zugestehen, daß diese seine ersten Patente die Erfindung bereits mit allen ihren wesentlichen Einzelheiten beschrieben, während Jungner zu der Zeit noch mit primitiven Laboratoriumsversuchen an dieser Zelle beschäftigt war und er erst späterhin

Edisons Zelle mit ihren wesentlichen konstruktiven Einzelheiten nachahmte. Einen kräftigen Patentschutz dürfte wohl keiner der beiden Erfinder genießen, da nur wenige und wie es scheint nicht wesentliche Einzelheiten in allen diesen Patenten das Kennzeichen absoluter Neuheit tragen. Es sei hier nur (vgl. Jahrb. 8. 402) darauf hingewiesen, daß Dun (1885) und Michalowsky (1899) Nickeloxyde als positive Substanz, Pollak (1899) Eisen als negative Substanz vorschlugen. Die Herst. des Nickel-Eisen-Akk. dürfte daher heute als frei anzusehen sein.

Eine interessante Darst. des Falles Edison-Jungner hat — zum Schutze Jungners — M. A. Schoop (Centr. Akk. 5. 129) gegeben. Dieser Darst. sei eine Angabe entnommen, welche zeigt, wie ernster Art die Versuche des Schweden waren. Im Jahre 1900 führte Jungner die ersten Silberoxyd-Kadmium-Batterien für Automobile auf der skandinavischen Industrie-Ausstellung in Stockholm vor. Kein Geringerer als Arrhenius begutachtete (bereits Juli 1899) in Gemeinschaft mit P. Schoop diese Batterien. Danach betrug die Kapazität bei 8 Watt Entladungsenergie pro Kilogramm Totalgewicht etwa 40 W.-Std. Nach einer anderen Angabe (S. 133 Centr. Akk.) betrug die Leistung bis zu 60 W.-Std. pro Kilogramm. Die wirksame Ag-Masse war äußerst zäh und filzartig. Sie wurde bei starken Überladungen nicht ausgeschwemmt und besaß eine 6- bis 8mal bessere Leitf. als die Nickelmasse.

Während die Lizenzträgerin der Jungner-Patente für Deutschland die Kölner Akk-Werke Gottfried Hagen sind, soll Bergmann der Lizenzträger der deutschen Edisonschen Patente sein, mit deren Verwertung in Kürze begonnen werden soll.

Nähere Angaben über den Jungner-Akk. bringt ein anonymer Artikel (Centr. Akk. 5. 49). In demselben ist der Nutzeffekt zu 65% angegeben. Eine Zelle, deren Anfangskapazität 50 Amp.-Std. bei 20 Amp. betrug, hatte nach 512 Entladungen, im Verlaufe deren die Zelle zweimal von herabgefallener Masse gereinigt werden mußte, noch 42 Amp.-Std. Die Zellen enthalten 5 positive und 4 negative Elektroden. Die Nickelelektrode ist dauerhafter als die Eisenelektrode.

Eine eingehende Beschreibung der Edisonzelle und ihrer Eigenschaften hat L. Jumau auf Grund der Resultate der in dem Lab. centr. l'Électricité von Janet und in der École de physique et de Chimie von Hospitalier angestellten Versuche gegeben (la rév. él. **1904**. 2). Danach besteht die positive Masse aus $Ni_2O_3 3H_2O$, welches durch wiederholtes Verwalzen mit blättrigem Graphit in

feuchtem Zustande zu einer Paste verarbeitet wird. Das $Ni_2O_3 3H_2O$ wird durch Fällen von Ni-Acetat mit MgO und nachfolgendes Oxydieren des trockenen $Ni(OCl)_2$ mit trocknem Chlor erhalten. Das FeO-haltige Fe der negativen Platte wird durch Reduktion von Fe_2O_3 mit H bei 480° erhalten. Zur Erhöhung der Leitf. wird die angefeuchtete Masse mit einer Mischung von ammoniakalischem CuO und HgO behandelt. Die Eisenteilchen überziehen sich bei dieser Behandlung mit Hg und Cu. Die Pasten werden zu Briquettes verarbeitet und in bekannter Weise (s. Jahrb. 8. 402) in die Elektroden eingesetzt.

Das Gewicht der Versuchszellen betrug ca. 7,8 kg, wovon auf Elektroden und den Kasten 6 kg, auf den Elektrolyten 1,8 kg kamen. Das Verhältnis Gewicht der aktiven Masse : Totalgewicht der Platte ergab sich etwa zu 0,5, während leichte Pb-Akkk. leicht den Wert 0,65 erreichen. Fig. 115 zeigt den Verlauf der Spannungen der einzelnen Elektroden gegen den vernickelten Eisenkasten gemessen. Man sieht, daß ähnlich wie beim Pb-Akk. die Kapazität und die Form der Entladungskurve durch die positive Platte bestimmt sind.

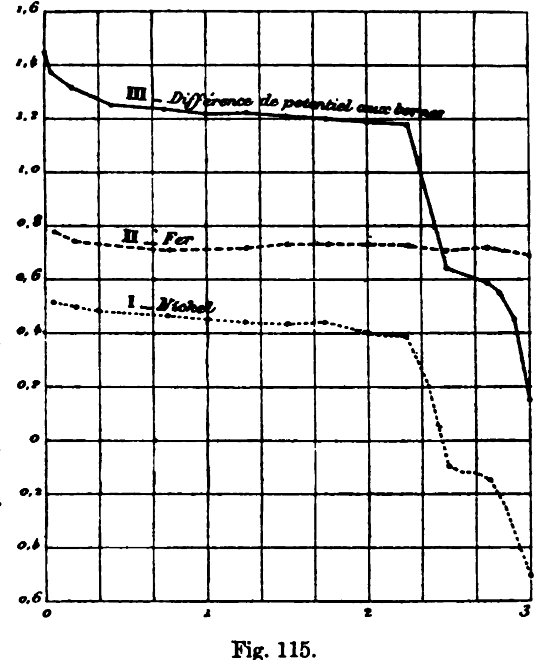


Fig. 115.

Die Leistungen der Zellen pro Kilogramm Totalgewicht betrugen:

bei	3,15 Amp.	27,75 W.-Std.	(1,27 Volt mittlerer Spannung)
„	12,6 „	24,07 „	(1,17 „ „ „)
„	24,9 „	20,04 „	(1,04 „ „ „)

Nachfolgende Zusammenstellung gibt die Leistungen pro Kilogramm Totalgewicht einerseits und pro cdm Totalvol. andererseits bei verschiedenen Automobilzellen:

	W.-Std. pro kg		W.-Std. pro cdm	
	bei 5stündiger Entladung	bei 3stündiger Entladung	bei 5stündiger Entladung	bei 3stündiger Entladung
Fulmen . . .	23,1	20,9	53	48
B. G. S. . . .	26,5	22,9	66,5	57,6
T. E. M. . . .	27,5	23,2	68,9	57,9
Heinz . . .	23,0	19,6	61,3	52,1
Max	26,6	20,9	62,0	48,8
Edison . . .	27	26	55	53

Man sieht, daß der Edisonakk. für Lieferung 5stündiger Entladungsenergien, wie man sie zumeist praktisch anwendet, nicht leichter ist als leichte Bleizellen, daß sein Raumbedarf aber größer ist, wobei zu bedenken ist, daß hier bei der gedrängten Bauart der Zelle nicht mehr viel zu erreichen sein wird.[1] Hierzu kommt noch der Raum für die Isolation zwischen den Eisengefäßen, während die Ebonitkästen des Bleiakk. eine solche Isolation nicht erfordern. — Eine weitere unangenehme Eigenschaft der Zelle ist, daß die verfügbare Kapazität von der Stärke des vorhergegangenen Ladestromes abhängt: während nach Ladung mit 20 Amp. 156 Amp.-Std. disponibel sind, ergibt eine Ladung mit 200 Amp. nur mehr 117 Amp.-Std. — Bei Temp-erhöhung um 50° steigt die Kapazität um ungefähr 27%. — Die Zelle verliert nach den Versuchen in 8 Tagen etwa 19% der entfallenen Energie. — Der Nutzeffekt bei 3stündiger Ladung und Entladung beträgt ca. 0,5. — Die Zelle hatte nach 175 Entladungen nicht von ihrer Kapazität verloren. Ihre Haltbarkeit scheint also eine gute zu sein. — Der sehr sachverständige Vf. kommt zu dem Schlusse, daß dem Edisonakk. für Traktionszwecke — und nur um solche kann es sich handeln — eine Überlegenheit über den Bleiakk. nur bei nicht sehr hohem Preis oder bei sehr hoher Lebensdauer zuzusprechen sein kann. (Vgl. a. Génie civil **44**. 333, sowie R. Jonaust, Ecl. el. **38**. 204.)

Die Lebensdauer ist auch nach andern Autoren eine sehr große. Nach einer Angabe von R. A. Fließ (El. World **1904**. 876) war nach 970 Entladungen keine Änderung der Kapazität zu konstatieren.

Einer Diskussion (Electrician **1904**. 604) über Hibberts Vortrag über den Edisonakk. (s. Jahrb. **10**. 556) sei einiges Bemerkenswerte entnommen: Joly veröffentlicht Kurven (Fig. 116), welche den Verlauf der Entladespannung der einzelnen Elektroden gegen den ver-

1) Die diesbezügliche Bemerkung des Ref. (Jahrb. 10. 557) ist in diesem Sinne zu berichtigen.

nickelten Kasten (punktierte Linien), sowie den Verlauf der Totalspannung geben. Man erkennt, daß die negative Gruppe eine größere Empfindlichkeit gegen Änderungen der Stromstärke aufweist als die positive und findet am Ende der Entladung der einen Elektrode die bekannte charakteristische Zuckung in der Spannung der anderen Elektrode (s. Liebenow, Jahrb. **9**. 316), deren Deutung der Vf. indessen nicht gibt. — Hibbert bemerkt zur Frage der Selbstentladung des Fe, daß er in der Royal Institution im Jahre 1874 Flaschen mit Alkalilauge, in welchen sich blank poliertes Fe befand, gesehen hätte; die Flaschen seien 30 Jahre vorher von Faraday versiegelt gewesen, um die Frage des Rostens des Eisens in Alkali

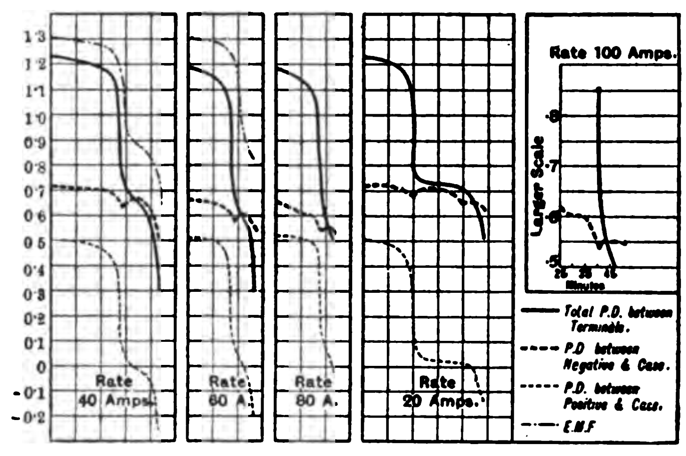


Fig. 116.

zu studieren. Eine Selbstentladung des NiO_2 auf das Fe des Trägers sei daher nicht zu befürchten.

A. E. Kenelly und S. E. Whiting (Trans. Am. Elch. Soc. **6**. 135) teilen mit, daß die erste Type der Edisonzelle zwar bei 10 stündiger Entladung 29,6 W.-Std. pro kg ergab, aber den Nachteil zeigte, daß sie nach starken Entladungen nicht sofort ihre anfängliche Spannung wieder annahm. Dieser Umstand, welcher zu großer Stromdichte zuzuschreiben war, führte zur Herst. der Type „D“, welche denselben Raumbedarf und das gleiche Gewicht, wie die ältere Type zeigte, aber statt der 18 Platten jener 28 dünnere Platten enthielt, wodurch also die aktive Oberfläche um etwa 50% erhöht wurde. Die Kapazität bei hoher Stromstärke wurde gleichzeitig etwas günstiger, bei niedriger Stromstärke jedoch etwas ungünstiger. Diesem Mangel hilft die letzte Type „E“ ab, welche die doppelte

Anzahl positiver Platten, als negative enthält. Sie gibt bei 4 stündiger Entladung 24,6 W.-Std., bei 1 stündiger Entladung 20,7 W.-Std.

Die anfängliche Entladespannung der Zelle hängt besonders von der Zeit ab, welche vom Schlusse der vorhergehenden Ladung verstrichen ist; sie schwankt zwischen 1,35 und 1,65 Volt, wahrscheinlich je nach der Stärke der Gaspolarisation. Die Spannung am Ende der Entladung hängt von der Stärke der Entladung ab. Mit einiger Annäherung kann man die Spannung des Edison-Akk. während der Entladung durch die Gleichung

$$e = 1{,}37 - \frac{x \times 0{,}14}{100} \text{ Volt}$$

wiedergeben, wo x den Prozentsatz der bereits geleisteten Kapazität bedeutet. — Der innere Wid. einer 5,75 kg wiegenden Zelle von 114 Amp.-Std. wird zu 0,0022 Ω angegeben. Er ist etwas niedriger im Anfange, aber beträchtlich größer am Ende der Entladung. Bei der normalen Ladung ist am Anfange eine deutliche Gasentw. vorhanden, welche ihr Maximum in etwa $^1/_4$ Std. erreicht und dann auf einen niedrigeren Wert sinkt, der bei etwa 60% der Ladung bestehen bleibt und schließlich schnell auf einen ständigen viel höheren Wert steigt. (Vgl. über diese merkwürdigen Verhältnisse auch Joly, Electrician 52. 606.) Aus den weiteren Angaben der Vff. sei hervorgehoben, daß die Zelle während 26 tägiger Ruhe 28,6% ihrer Kapazität (bei höchstem Entladestrom) einbüßte. Die Zelle ist außerordentlich dauerhaft.

Die Edison Storage Batterie Company, Orange N. J., versandte Anfang des Jahres (Centr-Akk. 5. 47) einen Preiskurant, den wir hier abdrucken.

Type	E 18	E 27	E 45
Kapazität in Amp.-Std.	105—115	106—175	260—280
Entladestrom in Amp.	30	45	75
Genügender Ladestrom in Amp.	40	65	100
Geeignete Ladezeit in Stdn.	$3^3/_4$	$3^3/_4$	$3^3/_4$
Gewicht der vollständigen Zelle mit Lsg. in kg	5,90	7,95	12,71
Preis in $ f. o. b. Glen Ridge	10,00	15,00	25,00

Verglichen mit transportablen Bleiakkk. ist der Preis ein wesentlich höherer.

Zum Laden der Automobilbatterie hat sich Edison ein Verfahren schützen lassen, demzufolge der Motor des Automobils vermittelst einer geeigneten Kuppelung von einer Dampfmaschine angetrieben wird und als Dynamo die Batterie lädt. — Das setzt

die Anwendung der für Motoren wenig praktischen Nebenschluß-wickelung voraus (West. Electr. 34. 88, 1904).

Eine Reihe deutscher Patente sind Edison auf Einzelheiten seiner Zellenkonstruktion erteilt worden:

D. R.-Pat. Nr. 147468, 1901 schützt die Beimengung von Graphit zu schlecht leitenden Massen in der Form von Schüppchen, deren Durchmesser größer ist als die Perforation der Taschen, in welchen sich die Masse befindet.

Das Zusatzpatent Nr. 156713, 1901 schützt ein Verfahren, die Masse mit dem Graphit zu vereinigen: das Gemisch wird in plastischem Zustande gewalzt, darauf zerbröckelt, und so mehrmals gewalzt und zerbröckelt, um durch die hierdurch erzielte weitgehende Blätterung des Graphits die Leitf. der Elektrode zu verbessern.

D. R.-Pat. Nr. 151004, 1903 schützt ein Detail an der Presse, welche zum Einpressen der perforierten Taschen in das Stahlgitter dient.

D. R.-Pat. Nr. 151446, 1903 schützt Konstruktionsdetails der Behälter der Massebriquets. Dieselben sind eingebaucht, um der späteren Ausdehnung der Masse folgen zu können.

D. R.-Pat. Nr. 152177, 1903 schützt ein Metallgefäß mit horizontal gewellten Wänden als Zellengefäß.

Auch von anderer Seite liegen neue Vorschläge betreffend alkalische Akkk. vor:

C. Roderbourg (Engl. Pat. Nr. 11276, 1903) erzeugt anodisch leicht oxydable $Ni(OH)_2$-Massen für NiO_2-Elektroden in der Weise, daß er den mit Ni-Salzen gepasteten Träger in Alkali taucht. Bei der Oxydation vermehrt sich das Vol. stark, so daß die wirksame Masse fest gegen die Träger gedrückt wird.

Durch Franz. Pat. Nr. 337855, 1903 ist der Pollaksche Eisenakk. vom Jahre 1898 nochmals Ebstein patentiert worden (Centr. Akk. 5. 166). Die Eisenplatten von großer Oberfläche werden danach in verd. H_2SO_4 vorbehandelt, darauf, von H_2SO_4 feucht, einem heißen Luftstrom ausgesetzt, wonach sie sich im Verlaufe von 2 Tagen mit einer gelben Schicht überziehen. Diese Platten werden, durch Asbestgewebe voneinander getrennt, in 40 proz. Alkalilauge mehrfach in beiden Richtungen formiert. Die EMK soll 1,5 Volt, die Kapazität 35 Amp.-Std. betragen. (?)

Der Akk. der Vesta Stor. Batt. Co. (Engl. Pat. Nr. 8365, 1904), bestehend aus Ni, Co, Ag-Oxyden als positivem, Zn als negativem Elektrodenmaterial, soll dadurch besondere Vorteile aufweisen, daß die positive Elektrode aus einem Rohr von Cu-Drahtnetz besteht, in

welchem sich die Masse eingebettet befindet. Die gleichfalls röhrenförmige negative Elektrode umgibt die positive.

Auf Elemente bezügliche Patente.

Deutschland.

149681 Colletas.
149729 Delafon.
149730 Löwenstein.
149817 Suse.
150552 Dercum.
150661 Bremer.
150831 Wichmann.
151680 Suse.
152230 Graetzer.
152659 Heil.
152756 Heys.
153456 Gurth.
156827 Suse.
157416 Möllmann.

England.

24396, 1903 Riasse.
23289, 1902 Scharli u. Löwenstein.
28057, 1903 Wheatley.
5891, 1903 Portalier.
12578, 1903 Geßmann.
10728, 1903 Heym.
3913, 1904 Keyzer.
9523, 1904 Duntley.
16534, 1903 Schneider u. Beißbarth.
14543—545, 1904 Bristol.
18010, 1903 Fiedler u. Gerard.
23767, 1903 Halsey Electr. Gener. Co. Ltd.
14066, 1904 Gournay.
14221, 1904 Dreibholz.

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika.

744758 Heym.
744989 Winters.
745193 Kennedy.
746227 Yai.
746514 Hutchison.
749785 Frank.
750871 Marschall.
754081 Müller.
757164 Whitman.
757355 Schönmehl.
757422 Swan.
759740 Noble u. Anderson.
760561 Pörscke u. Wedekind.
761641/2 Atwood.
761971 Kloman.
762425 Lord.
762715 Haschke.
763674 Kamperdyk.
764174—178 Bristol.
764282 Dantley.
764595 Jone.
764813 Kamperdyk.
764826/7 Schoenmehl.
767323 Apple.
768180 Jacobson.
768372 Kamperdyk.
770140 Wood u. Mullan.
771498 Roberts.
773838/9 Whigtman.

Auf Akkumulatoren bezügliche Patente.

Deutschland.

148618 Engelmann.
149459 Micka.
149896 Heys.
150081 Strasser.
150268 Stamm.
150620 Lejeune.
150880 v. d. Poppenburg.
151004 Edison.
151351 Müller.
151446 Edison.
152177 Edison.
152630 Meygret.
152695 Union Lead u. Oil Cy.
153098 Pflüger Akk.-Werke.

153139 Akk.-Fabr. A.-G.
154224 Schneider.
154357 Porter.
154564 Kraft.
155105 Goetze.
156713 Edison.
157195 Diamant.

England.

322, 1903 Edison.
870, 1903 Madigin.
1676 Meygret.
23490, 1903 Imray.
9571 Feldkamp.
5845, 1903 Joël.
6145, 1903 Fenell u. Perry.
18934, 1903 Pratt u. Vince.
11323, 1903 Boult.
23482, 1903 Rosset.
9390, 1903 v. d. Poppenburg.
5198, 1903 Heys.
6954, 1903 Diamant.
8676, 1903 Canoe.
1187, 1904 Elieson.
6784, 1903 Le Blanc.
11276, 1903 Roderbourg.
23120, 1903 Bijur.
8607, 1903 Gondrand u. Celestre.
13931, 1903 Fiedler u. Gerard.
6132, 1904 Contal.
11145, 1903 Calandri.
6619, 1904 Commelin u. Viau.
27044a, 1903 Hardingham.
17663, 1903 Becker.
10370, 1904 Boult.
7773, 1903 Ekstromer u. Lloyd.
21363, 1903 Méran.
16868, 1903 Ramsbotton u. Richardson.
13933, 1904 Boult.
21650, 1903 Jackson.
9815, 1904 Kraft.
24626, 1903 Thompson.
15512, 1904 Clark u. Hart Acc. Co. Ltd.
13433, 1904 Hicking.
8365, 1904 Fairweather.

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika.

744895 Bijur.
745274 Bühne.
745604 Hartung.
746289 Chamberlain.
747892 Rodman.
748940 Feldkamp.
749185 Hager.
749855 Feldkamp.
751772 Askew.
753383 Frank
754858/9 Edison.
754969 Burt.
755142 Lake.
755642/3 Elieson.
756176 Meygret.
757396 Frost.
757446 Flanders.
757718 Bijur.
757943 Meserole.
758692 Redmond.
759007 Niblett.
759058 Apple.
759065/6 Betts.
759431 Fortun u. Semprun.
759550 Reed.
760712 Smith.
760897 Meygret.
761345 Villard.
762803 Colletas.
762847 Schneider.
762882 Clare.
763321/2 Porter.
763565 Madigin.
764183 Edison.
765060 Villard.
765082 Kitsee.
766078 Walter.
766216 Cable.
766365 Longh.
766504 Kitsee.
766958 Lyons u. Broadwell.
767554 Edison.
767906 Mercadier.
768630 Sedneff.
769403 Potter.
769975 Wood.
773685/6 Sperry.
773961 Morgan.
774049 Diamant.

Elektrolytische Gleichrichter bei Kondensatoren.

Churchers Gleichrichter (El. World **44**. 308; El. Rev. N. Y. **44**. 239) erfordert nur eine einzige Zelle und einen Transformator, welcher die doppelte Spannung von der des gleichgerichteten Stromes gibt. Fig. 117 zeigt die Schaltung der Zelle, deren zwei Al-Elektroden an die Enden des Transformators *T*, und deren mittlere Pt-Elektrode durch die zu ladende Batterie an die Mitte der Sekundärwickelung angeschlossen wird. Die Pt-Elektrode bildet den negativen Pol des Gleichstromkreises. Der Wechselstrom pulsiert abwechselnd durch die rechte und linke Hälfte der Zelle. Die Zelle ist für 50 Volt gebaut. Der App. wird von der El. Appliance Co. in Cincinnati Ohio in den Handel gebracht.

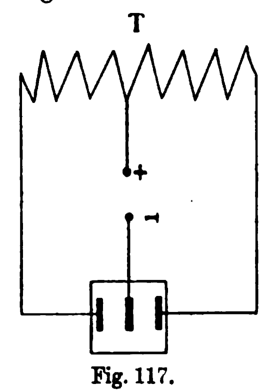


Fig. 117.

Ch. F. Burgeß (El. Rev. N. Y. **44**. 319) bespricht Gleichrichter im allgemeinen und speziell den von C. Hambuechen, welcher als Elektrolyte Fe- und Al-Elektroden in geschmolzenem $NaNO_3$ enthält. Die Vorteile dieser Kombination sind nach dem Vf.: Ein um 10 bis 30 % höherer Nutzeffekt als bei den „nassen" Gleichrichtern (deren Nutzeffekt nur 50 bis 60 % beträgt), entsprechend einer besseren Ventilwirkung und dem geringeren Wid. des Elektrolyten; — Unschädlichkeit der Selbsterwärmung, welche bei den anderen Typen nicht über 40° steigen darf, da die Temperatur sich bei $NaNO_3$ bis zu 350° erhöhen darf; — damit zusammenhängend ein geringer Raumbedarf, da die Kühlflächen klein sein dürfen resp. sogar müssen, um die hohe Temperatur aufrecht zu erhalten. Der Gleichrichter wird in Verbindung mit einem Transformator an die 110 Volt-Leitung angeschlossen. Der Transformator ist so gewickelt, daß ihm niedrige Spannung und hohe Stromstärke zur Anheizung der Zelle entnommen werden kann. Dieselbe geschieht in der Weise, daß der niedergespannte Strom während weniger Minuten durch die Eisenelektroden gesandt wird. Danach wird der Heizstrom ausgeschaltet. Die Zelle erhält sich dann von selbst auf der erforderlichen Temperatur, wenn sie nur mit 25 % der normalen Belastung arbeitet. Al-Elektroden von ca. 2,5 × 5 cm Fläche können mit 10 A. belastet werden und 25 bis 30 Volt aushalten. 50 % Überlastung macht sich erst nach mehreren Stunden durch Verdampfung von Salz bemerkbar. Dem Elektrolyten ist von Zeit zu Zeit etwas Salz zuzugeben. Solche Al-Elektroden haben über 800

Stunden, ohne starke Korrosion zu zeigen, gearbeitet, die Fe-Elektroden beträchtlich länger. Die Kosten des Unterhalts der Zelle werden zu etwa 1 Pfg. pro KW.-Stunde angegeben.

W. D. Bancroft (Trans. Am. Elch. Soc. 6. 13) ist mit gekühlten röhrenförmigen Al-Anoden mit Na_2HPO_4 bis zu 200 Volt, mit 0,67 proz. Zitronensäurelsg., welche aber leider zu schlecht leite, bis auf 500 Volt gekommen, ohne daß Durchschlagung der Isolierschicht auf dem Al stattfand. Vf. verwendet 45 proz. PO_4H_8-Lsg., welche vor dem Na-Salz den Vorteil hat, daß der Kathodenstromstoß kein schädliches Alkali erzeugt. Der Energie-Nutzeffekt seiner 4-Zellenbatterie schwankt zwischen 38,2 % (niedrige Stromstärke) und 21,7 % (hohe Stromstärke). Der schlechte Nutzeffekt ist dem starken Sp-Verlust der Zellen zuzuschreiben, welcher nicht auf inneren Wid. zu schieben ist; er wird einer mit der Stromstärke wachsenden Gegen-EMK. zugeschrieben. — C. Hering bemerkt in der Diskussion zu dieser Mitteilung, daß solche gekühlte Elektroden das Bedenkliche haben, daß durch sie der App. Erdschluß erhält.

Über die Vorteile gekühlter Al-Anoden sowie über weitere technisch interessante Arbeiten über diesen Gegenstand siehe den theoret. Teil S. 441.

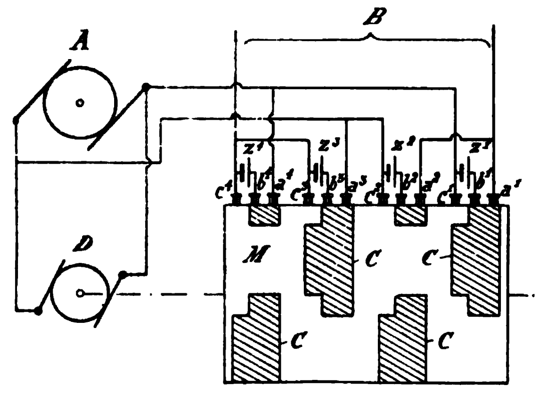


Fig. 118.

Nach D. R.-Pat. Nr. 148578, 1902 der Allg. Elektrizitäts-Ges. wird die Gleichrichtung von Mehrphasenstrom in der Weise vorgenommen, daß eine der Phasenzahl entsprechende Anzahl Al-Elektroden in einem gemeinsamen Elektrolyten einer gemeinsamen Elektrode der anderen Art gegenüberstehen, welche letztere den negativen Pol des gleichgerichteten Stromes bildet, während die Al-Elektroden an die Stromleitungen angeschlossen sind.

L. Strasser (D. R.-Pat. Nr. 151414, 1903) kombiniert den Pollakschen rotierenden Gleichrichter (Jahrb. 2. 133) mit dem Al-Gleichrichter in der Weise, daß der rotierende Kommutator die Zelle während des größten Teiles der Zeit, in der sie vom Strom durchflossen wird, kurzschließt, und während des größten Teiles der Zeit, in der sie den Strom abschließt, unterbricht. Dadurch wird der

Nutzeffekt des Systems gegenüber dem bei alleiniger Verwendung der Zellen verbessert, da Leckstrom und Gegen-EK. während des größten Teiles der Zeit aufgehoben werden. Andererseits wird die Funkenbildung, welche einen schweren Nachteil des rotierenden Umformers bildete, verhütet, da die erste Unterbrechung und Einschaltung des Stromes stets durch die Al-Zelle stattfindet. Fig. 118 zeigt die Vorrichtung schematisch. *A* ist der Einphasenstromgenerator, *D* der synchron mit diesem laufende kleine Motor, welcher den aufgerollt gezeichneten Kommutator *B* um die durch den Strich angedeutete Achse dreht.

Als wirksame Elektrode für Gleichrichter verwenden Siemens u. Halske A.-G. nach D. R.-Pat. Nr. 150833, 1903 Tantal, Niob oder Vanadin. Besonders Tantal soll relativ hohe anodische Spannungen aushalten. Der Wirkungsgrad soll günstiger als bei Verwendung von Al sein. Als Elektrolyt dient verd. H_2SO_4- oder andere, das Metall wenig angreifende Säure.

Anorganische elektrochemische Verfahren und Produkte.

Metalloide und anorganische Verbindungen.

Wasserzersetzung, Wasserstoff, Sauerstoff, elektrolytische Wasserreinigung.

I. Wasserzersetzung. Wasserstoff. Sauerstoff. Über die im Jahrb. **10**. 562 erwähnte historische Notiz A. Neuburgers ist zwischen diesem und Kastropp eine Polemik entstanden, welche in der Z. Elch. **10**. 38 ausführlich wiedergegeben ist und auf die hier verwiesen werden muß. Als erster, welcher die Wasserzerlegung messend verfolgte, muß wie bisher H. Davy gelten. Gegenüber den Bemerkungen von C. Hoppe[1] hält A. Neuburger[2] daran fest, daß Simon die Verhältnisse der Wasserzers. als erster in klarer und unanfechtbarer Weise erforscht habe. — Die Angelegenheit ist durch die erwähnte Diskussion nicht geklärt. Es wird einer neuen und ausführlichen Darlegung und Wiedergabe allen historischen Materiales bedürfen, um die Stellung der alten Forscher gegenüber diesem wichtigsten Faktum aus der Geschichte der Elektrochemie zu ermitteln.

1) Physik. Z. **4**. 865. 2) Z. Elch. **10**. 106.

J. L. Beeson empfahl einen einfachen und billigen App. für die Wasserelektrolyse im Laboratorium.[1]

Die sonderbaren Vorschriften für die Zubereitung des Elektrolyten ihrer Wasserzersetzer[2] haben W. F. M. Mc. Carty und W. S. Beebe durch folgendes Rezept erweitert: eine Unze Natriumperoxyd und ein Pfund Kaliumcitrat werden in 1 l Wasser gelöst und 2 g Schwefelsäure zugegeben.[3] Wir fragen uns vergeblich, weshalb solche Dinge patentiert werden.

Tiersot beschreibt nach Elch. Ind. **2**. 28 in La Machine[4] den Wasserzers-app. der Siemens u. Halske A.-G. mit 10proz. K_2CO_3-Lsg. als Elektrolyt. Pro Kilowattstunde werden 134 g Wasser zersetzt. Beim Erhitzen des Elektrolyten soll die Ausbeute um 8 % wachsen. Der Sauerstoff hat einen Reinheitsgrad von 97 %, der Wasserstoff enthält 1 % Sauerstoff.

Derselbe von O. Schmidt erfundene und auch von der Maschinenfabrik Oerlikon gebaute App. wurde neuerdings wieder mehrfach beschrieben.[5] Der wesentliche Inhalt dieser Notizen findet sich bereits in Z. Elch. **7**. 295. Interessant ist die Angabe, daß alle acht Wochen eine Reinigung notwendig ist und daß nach Inbetriebsetzen des App. die Temp. etwa acht Stunden lang steigt, bis sie bei etwa 60° angelangt ist.

F. Jottrand beschrieb die bekannten Appp. zur Wasserzers. nach Garuti und Pompili.[6]

Über die Appp. derselben Firma berichtete E. Guarini.[7] Die Sauerstoffproduktion verhält sich zu der beim Schoop-App. wie 83 : 67, die Wasserstoffausbeute wie 166 : 130. Garuti braucht 2,4, Schoop 3,3 bis 3,6 Volt. Ersterer braucht für einen m³ Gasgemisch 5,43 PS-Std., letzterer 6,2 bis 6,8 PS-Std.

Die Soc. anon. L'Oxyhydrique in Brüssel, welche die Verfahren der Garuti und Pompili ausbeutet, erhielt das D.R.-Pat. Nr. 153036 auf einen elektrolytischen App. mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen. Die Zellen des App. sind unten in ihrer ganzen Länge offen und stehen hier miteinander durch die elektro-

---

1) Chem. Centr. **1**. 1190 (1904). 2) Jahrb. **10**. 564.

3) Engl. Pat. Nr. 17399 von 1903. Näheres Chemikerz. **1904**. 1212. — S. a. Franz. Pat. Nr. 334543; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 68.

4) Genf **5**. 7, 33; Jahrb. **10**. 564. 5) El. World **44**. 34; Elch. Ind. **2**. 293.

6) Elch. Techn. **1904**. 9; Soc. Belge Elect. Bull. **19**. 719; Elch. a. Metall. **3**. 280 (1903). Vgl. Z. angew. Chem. **1904**. 1767.

7) Elch. Techn. **1904**. 24; Electricity **26**. 45 (1904).

lytische Fl. hindurch in Verb. Oben sind sie nur an einer Stelle offen und stehen hier wechselweise mit dem einen oder anderen von zwei getrennten Gasometern in Verb. Die Zellen werden durch Einschneiden und Umbiegen von Blechwänden hergestellt, und zwar werden die Zellen des einen Elektrodenpoles ohne Lötung aus umgebogenen und oben bis zur Hälfte aufgeschnittenen Blechen, die des anderen Elektrodenpoles durch die Zwischenräume zweier benachbarter Zellen des ersten Poles gebildet. Diese Zwischenräume werden auf die Hälfte ihrer Länge durch zwei nach rechts und links umgebogene, miteinander verlötete längliche Lappen der beiden benachbarten Bleche nach oben abgeschlossen. Die Lötung erfolgt also auf einer wagerechten, schmalen Deckelfläche, und alle Lötstellen kommen entweder nur unter die Kathoden- oder unter die Anodenglocke zu liegen. Sollte einmal eine Lötstelle schadhaft werden, so werden sich an dieser Stelle die beiden Gase allerdings mischen, infolge des Überschusses des Hauptgases kann jedoch nach Anschauung der Erfinderin ein explosives Gemenge nicht entstehen. (Das kann doch recht bedenklich werden, denn wenn man z. B. mit nur einem Elektrolyseur arbeitet, so kann es sehr leicht zu gefährlichen Gasmischungen kommen. Ref.) Man soll es ferner in der Hand haben, das Gas, auf dessen Reinheit Wert gelegt wird, dadurch gegen Beimengungen des anderen Gases zu schützen, daß man es mit Hilfe geeigneter Strom- und Elektrodenschaltung sich in den Zellen entw. läßt, die ohne Lötung gebildet sind. — P. Garuti erhielt das D. R.-Pat. Nr. 157474 auf das im Jahrb. **9**. 440 beschriebene Engl. Pat. Der Patentanspruch lautet: Vorrichtung zur Elektrolyse von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß eine die Elektroden trennende gelochte Scheidewand auf jeder Seite mehrere aneinander gelegte Metallgewebe oder fein gelochte Metallplatten trägt, welche an ihrem oberen Teile ohne Dichtung verbunden sind, so daß zwischen ihnen die aus der Vereinigung der kleinsten von der Ionenströmung mitgerissenen Bläschen gebildeten größeren Gasblasen durch ihren Auftrieb frei in den Gasraum über ihrer Zellenabteilung aufsteigen können. — Der Erfinder behauptet, daß mit einem solchen App. der dm^2 Elektrode mit 4 Amp. belastet werden kann, „ohne dabei eine größere Potentialhöhe zu erfordern". In einer einzigen Zelle eines solchen einfachen Elektrolyseurs, die im Bedarfsfalle pneumatisch und elektrisch parallel- bezw. hintereinander geschaltet werden können, sollen sich bis über 400 Amp. unterbringen lassen. — Die deutsche Zweigniederlassung der Firma domiziliert in Düsseldorf.

Den lange bekannten App. von Hazard-Flamand beschrieb von neuem Dalby.[1] Der Sauerstoff soll einen Reinheitsgrad von 99 % haben; der Elektrolyt ist 15proz. Natronlauge. Bei 2,1 Volt (!) sollen pro Kilowattstunde 141,7 g Sauerstoff bei einem Gesamtwirkungsgrade von 66,5 % erzeugt werden. Bei 2,8 Volt soll die Sauerstoffausbeute 106,3 g pro Kilowattstunde betragen, die Energieausbeute auf 50 % sinken. Ein nach diesem System eingerichteter App. soll sich in der Nähe von Paris im Betrieb befinden.

S. S. Mereshkowsky beschrieb einen App. zur Erzeugung von Wasserstoff auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases für Laboratorien.[2]

Eine Diskussion über die Rolle der fälschlicherweise so genannten Metalldiaphragmen beim Garuti-Prozeß schloß sich an einen Vortrag von J. W. Richards über „die technische Wasserelektrolyse“ an.[3] Es kann übrigens niemand im Zweifel über den Einfluß dieser Diaphragmen sein. Sie dienen ausschließlich dazu, die Fl-strömungen zu verlangsamen, welche von den Elektroden ausgehen und durch welche ein Teil der fein verteilten Gasbläschen unter die falsche Auffangglocke gelangt. Es ist selbstverständlich, daß man die Spannung zwischen den Elektroden nicht so weit steigern darf, daß die isolierten sogenannten Metalldiaphragmen Mittelleiterelektroden werden; in diesem Falle würden beide Gase durch die an den Diaphragmen entwickelten verunreinigt werden.

N. Teclu konstruierte einen Elektrolyseur zur Darst. von Knallgas im Laboratorium.[4]

Als Verwendungsgebiet der elektrolytisch erzeugten Gase, event. unter Karburierung des Wasserstoffs nach dem Vorgange des Engl. Pat. Nr. 16 von 1853 (E. C. Shepard), kommt nach wie vor in der Hauptsache die Knallgasschweißung von Eisenblechen in Betracht. Daneben findet das Knallgasgebläse auch in der Glastechnik immer mehr Verwendung. Ein merkwürdiges neues Verfahren zum elektrischen Schmelzen, Löten und Schweißen von Metallen von H. Zerener sei hier erwähnt.[5] Er erzeugt zwischen den Enden zweier konzentrisch ineinander gesteckten Kohlerohre einen Lichtbogen und leitet außerdem durch die Rohre je nach Bedarf reduzierende oder brennbare Gase oder beide gleich-

1) Elch. Ind. 2. 319; Engl. Pat. Nr. 12765 von 1898.
2) Chem. Centr. 1. 1313 (1904).
3) Elch. Ind. 2. 64.
4) J. pr. Chem. 69. 362; Chem. Centr. 2. 9 (1904).
5) D. R.-Pat. Nr. 154335.

zeitig in die Lichtbogenzone. — Alle Welt bemüht sich, einen Weg zu finden, um die andersartig entw. Gase gegenüber den elektrolytisch erzeugten konkurrenzfähig zu machen. Dies gelingt da, wo es sich um gelegentliche Schweißarbeiten oder um Reparaturen handelt. Hierher gehören z. B. die Verfahren von G. F. Jaubert[1] und desselben Darst. von Sauerstoff aus Chlorkalklsgg. unter Verwendung von Kontaktsubstanzen.[2] Ferner das elegante Verfahren zur Erzeugung von Sauerstoff aus Patronen, welche aus Kaliumchlorat mit einer kleinen Menge Teer geformt sind. Wenn man diese an irgend einer Stelle zum Glühen erhitzt, so verbrennt der Teer und die entw. Wärme wird dann benutzt, um aus dem überschüssigen Chlorat den Sauerstoff auszutreiben. Hier ist ferner zu nennen das Verfahren von N. A. Hélouis, L. Mauclaire und E. Meyer zur Gewinnung von mehr oder minder karburiertem Wasserstoff und reinem Wasserstoff aus Aluminiumlegierungen. Schließlich sei auch an die nichtgeglückten Versuche erinnert, welche bezwecken, Wasserstoff für Luftschiffahrtszwecke aus Aluminium und Natronlauge zu entw. — R. S. Hutton und J. E. Petavel berichteten über die Darst. und Kompression von reinen Gasen (ausführlich über Wasserstoff) in Elch. Ind. **2**. 139.[3]

II. Wasserreinigung und zugehörige Verfahren. Nach Elch. Ind. **2**. 378 besteht eine Gesellschaft zur Ausbeutung des von Kune erfundenen Verfahrens unter dem Namen Missouri Electric Purifier Co. Während der Elektrolyse werden an der Anode unlsl. Hydrate gebildet, welche die Verunreinigungen zu einer unlsl. Masse koagulieren. Diese läßt sich leicht abfiltrieren. Mit 30 Amp. bei 15 Volt wurden in 24 Std. 2,5 m^3 Wasser gereinigt.

Der Elektrolyseur von P. J. Boucher[4] besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in welchem Aluminiumelektroden angebracht sind. Die Stromrichtung wird in regelmäßigen Intervallen gewechselt. Die über der Fl. sich ansammelnden Gase werden von Zeit zu Zeit durch automatische Vorrichtungen abgelassen.

Der im Jahrb. **10**. 565 erwähnte Prozeß von Chipman wird von der Chipman Electric Purifying Co. in Neuyork ausgeführt und zwar sowohl für Kessel- wie für Gebrauchswasserreinigung.

---

1) Franz. Pat. Nr. 340388; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 787; ebenda die Literatur der früheren Patente; ebenda 823, Franz. Pat. Nr. 336062.

2) D. R.-Pat. Nr. 157171; Chemikerz. **1904**. 1234.

3) Angaben über den Energieverbrauch beim elektrischen Schweißen mit den Appp. der Firma H. Hellberger s. Elch. Techn. **1904**. 36.

4) Am. Pat. Nr. 760302; Elch. Ind. **2**. 245.

Für Montreal ist eine Anlage für eine Reinigung von 150000 m^3 geplant.

Das im Jahrb. **10.** 566 erwähnte Verfahren zur Reinigung des Kesselspeisewassers von Öl von Davis und Perret[1] wurde im El. Eng. **33.** 88 genau beschrieben.[2] Das Wasser fließt im Zickzackwege zwischen Eisenelektroden hindurch. Das aus diesen in geringer Menge gebildete Eisenhydroxyd ballt das Öl zusammen und das Wasser ist nach Passieren einiger mit Holzwolle, Sand und Sägemehl gefüllter Filter praktisch ölfrei. Eine in Tottenham befindliche Anlage für stündlich 15 m^3 verbraucht 3 Kw. (S. a. S. 601.)

V. Dorn sterilisiert Fll. aller Art, insbesondere Gärungsprodukte, indem er zunächst Sauerstoff in sie einleitet und sie dann statischen elektrischen Entladungen aussetzt.[3]

In dem Wasserreiniger von W. Dougherty[4] soll die Wirkung eines gewöhnlichen Filters durch die Elektrolyse begünstigt werden, welche zwischen einem Kupferrohr und einem Nickel-Zink-Diaphragma stattfindet. Diese sind außerhalb der Fl. kurzgeschlossen, wirken also als Primärelement, so daß äußere Stromzufuhr nicht notwendig ist.

Die Elektroden des Wasserreinigers von G. W. Frazier[5] bestehen einerseits aus Aluminium, andererseits aus silberplattiertem Metall. Auch Wechselstrom soll verwandt werden. Als koagulierendes Medium wirkt das aus dem Aluminium gebildete Tonerdehydrat. Näheres über die Konstruktion s. Elch. Ind. **2.** 73.

In dem Elektrolyseur von V. M. George werden zwei Platten aus Kohle und Aluminium-Nickel mit dem einen und zwei aus Zink und Kupfer mit dem anderen Pole einer Stromquelle verbunden. Das auf solche Weise elektrolysierte Wasser soll in einem besonderen App. noch einmal mit Ozon behandelt werden.[6]

G. Guarini und Samarani sterilisieren Milch durch Elektrolyse mit Wechselstrom zwischen Kohleelektroden oder platinierten Kohleelektroden. Ein übersichtliches Autorreferat steht in der Z. Elch. **1904.** 693. — Für praktische Zwecke ist die Sache doch recht schwierig. Die Elektroden müssen vor jedesmaliger Benutzung jeden-

---

1) Engl. Pat. Nr. 8175 von 1903; Am. Pat. Nr. 744171; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1362.

2) Elch. Techn. **1904.** 24.

3) Franz. Pat. Nr. 341671; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 878.

4) Am. Pat. Nr. 769792; Elch. Ind. **2.** 467.

5) Am. Pat. Nr. 741322; vgl. Jahrb. **10.** 567.

6) Am. Pat. Nr. 761044; Elch. Ind. **2.** 286; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 676.

falls sterilisiert werden. Dann ist bekannt, daß Platin in Elektrolyten aller Art durch Wechselstrom zerstört wird, bezw. in Lsg. geht. Wie verhält sich nun Platin in dem Magen von Säuglingen? Das dürfte wohl ein katalytisches Lebensende geben. Dann soll uns Guarini doch angeben, wie man dauerhaft platinierte Kohleelektroden machen kann; bisher ist das noch niemandem gelungen. Schließlich verweist Ref. auf seine Ausführungen im Jahrb. **8.** 414.

Der App. von W. B. Hardy besteht aus einem zylindrischen mit Holz belegten Metallgefäß und ist mit Aluminiumelektroden ausgerüstet. Die Elektroden werden der Schnelligkeit der Fl-strömung entsprechend mit Hilfe einer automatisch wirkenden Vorrichtung direkt oder über einen Wid. an die Stromquelle angeschlossen. Beim Abstellen des Wassers wird der Strom automatisch unterbrochen.[1]

W. M. Jewell und W. J. Mc. Gee suspendieren in ihrem mit Bleielektroden versehenen, wohl hauptsächlich für Kesselwasserreinigung bestimmten Elektrolyseur Baryumkarbonat, damit bei Ggw. von Sulfaten „das Schwefelsäure-Anion mit dem Witherit unter Bildung von Baryumsulfat zusammentritt, während Kohlensäure frei wird.“ (?) Im Bedarfsfalle soll Chlorcalcium zugesetzt werden.[2]

H. Koschmieder erhielt das D. R.-Pat. Nr. 146997, „Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Fll. unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft“, auf seinen im Jahrb. **10.** 567 beschriebenen App. Um die Einwirkung des elektrischen Stromes auf das lufthaltige Wasser in den Durchströmungsöffnungen der Elektroden erfolgen zu lassen und dadurch zu steigern, sind die durchlochten Elektroden auf einer oder auf beiden Außenseiten mit nicht leitendem Material belegt.[3]

Ohne wesentliche Neuerungen ist die Konstruktion der Wasserreiniger von F. G. Kuné.[4] Die Elektroden bestehen in der Hauptsache aus Eisenrohren, welche hydraulisch parallel- oder hintereinandergeschaltet werden.

Auch der Elektrolyseur von O. Kartzmark[5] enthält keine irgendwie bemerkenswerten Neuerungen, wenn man als eine solche nicht den Umstand bezeichnen will, daß das gereinigte Wasser über

---

1) Ausführliche Beschreibung J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 67; Engl. Pat. Nr. 25041 von 1902; Franz. Pat. Nr. 328155.

2) Am. Pat. Nr. 766146; Elch. Ind. **2.** 366.

3) Chem. Centr. **1.** 335 (1904); Z. angew. Chem. **1904**. 211.

4) Elch. Ind. **2.** 468; Am. Pat. Nr. 769749 und 769750.

5) Am. Pat. Nr. 751986; J. Soc. Chem. Ind. **2.** 57 (1904); Elch. Ind. **2.** 114.

den Rand des Elektrolyseurs in ein ihn umschließendes Reservoir überläuft.

Mischt man nach J. W. Langley Abwasser mit Seewasser und elektrolysiert mit Eisenelektroden (Anoden können auch Kohle sein), so wirkt das anodisch auftretende Chlor bazillentötend. Das Verfahren wurde früher in Joukers, N. J., und wird jetzt in England für etwa $4\,^1/_2$ Mill. Liter täglich ausgeführt. Am erfolgreichsten für Trinkwasser ist die Benutzung von Aluminiumelektroden. Eine Anlage in Cleveland, O., verwendet Eisenkästen, deren Schieferbelag die Elektroden in Rinnen aufnimmt. Mit 20 Amp. und 15 Volt Gleichstrom werden stündlich 2250 l Ericseewasser, das ständig durch die App. strömt, gereinigt. Das Aluminiumhydroxyd, das chemisch die Farb- und die meisten org. Stoffe und mechanisch alle festen Stoffe, einschließlich Bakterien und Pilze aufgenommen hat, wird durch ein Quarzfilter entfernt. Das Albuminoid-Ammoniak wird bis über 75 % entfernt, der Gehalt an freiem Ammoniak dadurch erhöht, ebenso der an gelöstem Sauerstoff, während die org., Permanganat reduzierende Substanz um etwa die Hälfte vermindert wird. Die vorübergehende Härte wird fast völlig beseitigt, der Bakteriengehalt um durchschnittlich 97 % vermindert, die schädlichen gehen nicht durch das Filter. Das gereinigte Wasser ist besser durchlüftet als das ursprüngliche.[1]

Eine ausführliche Beschreibung des Wasserreinigers von O. M. R. Moeller, der bereits im Jahrb. **10.** 568 erwähnt ist, findet man Elch. Ind. **2.** 75. Demselben wurde auch das D. R.-Pat. Nr. 151673 erteilt.

M. Otto benutzt als positive Elektrode Eisenabfälle. Die während der Elektrolyse gebildeten Eisenverbb. werden durch Einblasen von Luft oxydiert und der die org. Substanz umschließende Ferrihydroxydniederschlag durch Filtration entfernt.[2]

D. L. Watson benutzt in seinem Klär- und Filtrierapp. zwischen Marmorrahmen gespannte Elektroden aus Platin (!) oder geeignetem anderen Material, die an eine Gleichstromquelle angeschlossen werden. Irgend welche Neuerungen hat Ref. an dem mit einigen Filtriervorrichtungen ausgestatteten App. nicht finden können.[3]

Der bereits im Jahrb. **10.** 569 erwähnte elektrolytische Reinigungsapp. von J. S. Zerbe ist nach dem Am. Pat. Nr. 767195[4] auch

1) Elch. Techn. **1904.** 167; Electricity **27.** 245 (1904); El. World **44.** 476 (1904).

2) Engl. Pat. Nr. 12522 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 34.

3) Am. Pat. Nr. 761187; Elch. Ind. **2.** 286.

4) Elch. Ind. **2.** 369.

mit einer Ozonsterilisiervorrichtung versehen. Das Elektrodenmaterial ist Aluminium, die Spannung wird vorteilhaft niedrig gehalten, kann aber zwischen 6 und 110 Volt variieren. Um eine vollständige Sterilisierung zu erreichen, braucht man $^1/_2$ Amp.-Std. für ca. 5 l.

W. J. Schweitzer[1] benutzt in seinem App. für Abwasserreinigung verzinkte Gußeisenelektroden, welche in einer im Am. Pat. Nr. 767964[2] beschriebenen Weise so angeordnet sind, daß der Elektrolyt im Zickzackweg zwischen ihnen fließen muß, und setzt Kochsalz zu, falls die Abwässer von diesem nicht genügend enthalten, „um durch das während der Elektrolyse sich entw. Chlor die Fl. vollkommen zu sterilisieren.“[3] — Der Erfinder hat offenbar keine klare Vorstellung über die Haltbarkeit von Zink als Anode in Kochsalzlsg.

Siemens u. Halske erhielten Patente auf ein elektro-osmotisches Verfahren zur elektro-osmotischen Trennung von Fll. oder zur Absch. in ihnen gelöster oder suspendierter Körper[4], insbesondere zur Raffination von Zuckersaft. Zu diesem Zwecke wird die Zuckerlsg. in eine Diaphragmenzelle gebracht, rechts derselben befindet sich die negative Elektrode im Wasser, links die Anode in Kalkmilch. — In anderen Fällen soll der Katholyt vom Anolyten nur durch ein Diaphragma geschieden werden; die zu elektrolysierende Fl. kommt mit der einen Elektrode in die eine Abteilung, während die andere mit der zweiten Elektrode mit reinem oder angesäuertem Wasser gefüllt wird.

L. Gurwitsch beschrieb[5] eine elektrolytische Reinigungsmethode für Melasse, welche er im Laboratoriumsmaßstabe ausführte. Die Melasse wird mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt und mit Quecksilberkathoden und Eisenanoden (!) elektrolysiert. Letztere liegen in einer 5 proz. Chlorcalciumlsg., welche gegen den Kathodenraum durch ein Pergamentpapierdiaphragma abgeschlossen ist. Um einen Eisenniederschlag auf der Kathode zu vermeiden, wird der Anolyt durch Zusatz von Kalkmilch kontinuierlich alkalisch gehalten. Nach Beendigung des Prozesses wird das jetzt vorhandene Calciumsacharat durch Kohlensäure zersetzt. Per 100 g Zucker

---

1) Am. Pat. Nr. 763026; Elch. Ind. **2**. 327; ebenda Abb.

2) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 870.

3) Die besten Resultate sollen mit einem Strom von 5 Volt und 3 Amp. pro ca. 5 l Wasser erreicht worden sein (während welcher Zeit?).

4) Franz. Pat. Nr. 333348; Engl. Pat. Nr. 14195 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1355.

5) Z. ver. deutsch. Zuckerind. **1904**. 1045.

werden 4,5 Wattstd. verbraucht. An Nebenprodukten werden gewonnen: 1. eine 30 prozent. Alkalilauge, 2. eine als Zusatz für Wein- und Zitronensäure anwendbare Mischung org. Säuren, 3. als Erdfarbe verwendbares Eisenoxyd.

H. Claassen[1] hält diese Methode nicht für ökonomisch. Vom Nichtzucker würde nur die Hälfte gewonnen und auch der gereinigte Sirup habe nur einen Reinheitsgrad von 75 %, die Hälfte der Melasse sei als unkristallisierbarer Sirup verloren. Auch der eventuelle Quecksilbergehalt der Zuckerlsg. sei nicht unbedenklich und die Anlagekosten für die Elektrolyse seien sicherlich nicht geringer als die für das Kalk- oder Strontianitverfahren, welche direkt zu einer hohen Zuckerausbeute führen und bei welchen aller vorhandene Stickstoff in wertvoller Form gewonnen würde.

E. Leconte[2] reinigt Reisstärke, indem er den Reis zunächst in Natronlauge von 0,5 bis 5 tausendstel Grad Bé aufweicht und sodann wäscht. Dann wird der Reis gemahlen, auf 4 bis 6° Bé verdünnt, passiert, mit 1 g Soda pro Liter versetzt und zwischen Al-, Zn- oder anderen Elektroden aus geeignetem Metall elektrolysiert, worauf die Lsg. durch Siebe filtriert wird, auf welchen sich der durch die Stromwirkung gebildete organische Niederschlag absetzt. Die Stärke ist beinahe vollkommen rein, keimfrei und weiß. Die Elektrolyse kann mit Gleich- oder Wechselstrom vorgenommen werden.

B. Kittler erfand ein Verfahren und einen App. zur Entfernung von Wasser aus Pech.[3] Er unterwirft das nasse Pech der gleichzeitigen Einwirkung der Hitze, des Vakuums und eines elektrischen Stromes, welcher einerseits durch eine Rührvorrichtung, andererseits durch die Gefäßwand zugeführt wird. Näheres a. a. O.

G. D. Burton[4] benutzt den elektrischen Strom zum Extrahieren und Destillieren ätherischer Öle. Das zu extrahierende Material kommt in poröse Säcke und wird mit dem Extraktionsmittel durchtränkt, welches gleichzeitig als Elektrolyt dienen und durch den Strom zum Sieden erhitzt werden soll. Die Dämpfe werden in einer Vorlage kondensiert.

Über das Verfahren von Davis und Perret zur Entölung von Kondenswasser hat Ref. bereits im Jahrb. **10.** 566 berichtet.

---

1) Z. ver. deutsch. Zuckerind. **1904.** 1157.

2) Elch. Z. **1904.** 113; Elch. Techn. **1904.** 132; Chem. Centr. **2.** 1076 (1904); Chemikerz. Rep. **1904.** 331.

3) Elch. Ind. **2.** 507; Am. Pat. Nr. 772717 und 772891; Engl. Pat. Nr. 126 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 326.

4) Am. Pat. Nr. 763151; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 754.

Das Verfahren steht auf einer Anlage schon seit $1^1/_2$ Jahren in Betrieb. Der App., in dem die Elektrolyse vor sich geht, ist ein Holztrog von 3,6 m Länge, 0,6 m Breite .und 0,75 m Tiefe, in welchem quer zur Längsrichtung eiserne Platten eingehängt sind, die abwechselnd mit dem positiven oder negativen Pol einer Gleichstromquelle von 150 Volt Spannung verbunden sind (?). Der Strom geht so von einer Platte zur andern. Aus dem Kondensator tritt die Fl. trübe und milchig ein; das Öl ist so fein verteilt, daß es durch die feinsten Filter geht. Nachdem aber die Fl. den Trog durchflossen hat, schwimmt das Öl als schwammige Masse oben auf dem Wasser und kann durch ein Filter leicht getrennt werden. Die Filter bestehen aus Holzwolle und aus Sand und Sägemehl; aus ihnen tritt klares, ölfreies Wasser aus. Der Stromverbrauch beträgt 0,5 Kw. für 1 cbm Wasser.[1] (S. a. S. 597.)

Ein anderer elektrischer Ölscheider ist in Elch. Techn. **23**. 120 (1904) beschrieben. Zwei große hölzerne Behälter sind in fünf Abteilungen geteilt; jede Abteilung hat zehn gußeiserne Platten von 6 mm Dicke. Alle Abteilungen sind in Serie an einen Strom von 600 Volt geschaltet, demnach fünf Platten parallel. Die Platten stehen fest auf Vertiefungen am Boden des Behälters. Eiserne Stäbe, die in ihrer ganzen Länge mit einem Gewinde versehen sind, dienen zur Verb. Der ganze App. ruht auf Isolatoren. Die zu behandelnde Fl. wird an dem einen Ende des Behälters in zwei Ströme geteilt. Sie geht dann durch die einzelnen Abteilungen in fünf parallelen Strömen. Die Platten sind verschiedenartig geschnitten, so daß die Fl. zuerst unter einer hinweg und dann über die nächste laufen muß, wodurch eine möglichst große Zirkulation erreicht wird. Die Leicester-Anlage kann 27000 l stündlich verarbeiten und erfordert 12 Amp. bei 500 Volt. Die Eisenplatten halten zwei bis drei Jahre.[2]

Ozon.

I. Allgemeines. H. Kauffmann sprach über: „Die Bildungsweisen, Beständigkeitsgrenzen und das radioaktive Verhalten des Ozons“. Erwähnt werden die Untersuchungen von Warburg, Nernst und die von Richarz und Schenk betonte Analogie mit Radium.[3]

---

1) Chemikerz. **1904**. Rep. 263 nach Glückauf **40**. 935 (1904).
2) Electrician **53**. 227 (1904).
3) Z. angew. Chem. **1904**. 733.

Eine wichtige Arbeit über die Bildung des Ozons bei hoher Temp. veröffentlichte J. K. Clement.[1] Stickstofffreier Sauerstoff ging weder beim schnellen Vorbeileiten an einem Nernstkörper bei 2200°, noch an einem zerschnittenen Glühkörper, der also zugleich Glüh- und Bogenlampe war, bei 3000° in Ozon über. Im Gegenteil zerfiel Ozon in einem geheizten Glühkörperrohre vollständig. Alle früheren Beobachtungen über die Ozonbildung bei höherer Temp. sind hiernach irrtümlich und auf von Clement nachgewiesene Stickoxydbildung zurückzuführen. Dagegen liefert eine Funkenstrecke stets Ozon; der theoretische Teil der Arbeit muß im Original oder Chem. Centr. 1904, **2**. 80 oder Chemikerz. Rep. **1904**. 265 nachgesehen werden.[2]

Über den vermutlichen Zusammenhang zwischen dem Ozonisierungsgrad und dem elektrischen Leitv. von Luft s. V. Conrad und M. Topolansky.[3]

A. W. Gray bestätigte die Ergebnisse Warburgs über den Einfluß der Potentialdifferenz der Elektroden auf die Ozonisierung.[4] Derselbe wies nach[5], daß die Ozonmenge, die man pro Coulomb Leitungsstrom in Siemens-Röhren erhält, eine nahezu konstante Größe zu sein scheint, die unabhängig von der Änderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und auch wahrscheinlich von der gebrauchten Elektrizitätsmenge ist, so daß man bei ein und demselben Energieverbrauch das meiste Ozon erhält, wenn die Spannung nur so groß gewählt wird, daß sie eben die leuchtende Entladung hervorbringt.[6] Über den von Gray benutzten Apparat s. Elch. Techn. **1904**. 180.

Die wichtigste und interessanteste Arbeit „Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen“ stammt von E. Warburg.[7] Das wichtigste Resultat der Arbeit ist, daß, da praktisch zur Erzeugung von einem g/Äqu. Ozon 500 Coulomb nötig sind, während zur elektrolytischen Absch. 96540 Coulomb erforderlich sind, die Ozonbildung bei der stillen Entladung nicht

1) Ann. Phys. **14**. 334.

2) Durch diese Arbeit wird auch bewiesen, daß die von V. Meyer und P. Askenasy angewandte Methode zur Desozonisierung von Knallgas durch Erhitzen des Gases auf 440° zweckmäßig war (Lieb. Ann. **269**. 49).

3) Chem. Centr. **2**. 1587 (1904).

4) Ann. Phys. (4) **15**. 606; Chem. Centr. **2**. 1691 (1904).

5) Chem. Centr. **1**. 9 (1904).

6) s. a. ebenda 783; Ann. Phys. (4) **13**. 477.

7) Z. Elch. **1904**. 215 und 217, ausführliches Referat; Chem. Centr. **1**. 9 und 783 (1904).

auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhen kann. (Vgl. F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie, S. 549.) Sie ist vielmehr den bei der stillen Entladung auftretenden Kathoden- und ultravioletten Strahlen allein zuzuschreiben. Hiernach ist der Herd der Ozonbildung ausschließlich der leuchtende Stern an der Spitze der Elektroden und alle Arbeit, welche außerhalb des negativen Glimmlichtes geleistet wird, geht für die Ozonbildung verloren.

Über Ionisation bei der Ozonbildung berichtete S. Guggenheimer.[1]

C. Harries setzte seine Arbeiten über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation fort.[2] Er erörtert die Art der Einwirkung des Ozons auf org. Körper bei Abwesenheit und bei Ggw. von Wasser, die eigentümliche Oxydation ungesättigter Verbb., bespricht die Differenzen der Oxydation mittels Ozon und die zum Teil furchtbar explosiven Eigenschaften der Ozonide, während die Ozonderivate der Kohlenwasserstoffe weniger gefährlich sind.

Derselbe und A. S. de Osa berichteten über Ozonide von einfachen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.[3] Sie erwiesen die Oxydation mit Ozon als ein Verfahren, welches auch mit sehr geringen Substanzmengen eine scharfe Konstitutionsbestimmung ermöglichte. Die Ozonide von 1-Phenylbuten-(2) und von 1-Phenyl-3-methylbuten-(2) wurden dargestellt.

Derselbe untersuchte den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon. Wurde eine Chloroformlsg. von Kautschuk mit Ozon behandelt, so hinterließ diese nach dem Verdunsten im Vakuum ein Ozonid als farblosen Syrup, welcher beim Trocknen glasig erstarrte und dem die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ zukam. Das Verhalten dieser Substanz gegen Wasser wurde genau beschrieben.[4]

Derselbe und V. Wieß zeigten[5], daß das nach Renard durch Einwirkung von Ozon auf Benzol erhaltene Ozobenzol nicht die von diesem vermutete Zus. $C_6H_6O_6$, sondern $C_6H_6O_9$ besitzt, wie nach der Regel zu erwarten war, daß für jede Doppelbindung ein Mol Ozon addiert wird. Dieser Anschauung entspricht die Tatsache, daß Ozobenzol beim Kochen mit Wasser Glyoxal liefert.

Über das Auftreten des Ozongeruches beim Benutzen von Entladungsröhren aus Quarz s. Heräus, Z. Elch. **1903**. 850.

1) Chem. Centr. **2**. 583 (1904).
2) Ber. **37**. 839; Chem. Centr. **1**. 1143 (1904).
3) Ber. **37**. 842. 4) Ib. **37**. 2708. 5) Ib. **37**. 3431.

H. Kauffmann[1] besprach die Bildungsweisen, die Beständigkeitsgrenze und das radioaktive Verhalten des Ozons.

F. Richarz und R. Schenck untersuchten die durch Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen.[2]

Edgar Meyer untersuchte die Absorption der ultravioletten Strahlen im Ozon.[3]

II. Ozonapparate, sonstige Anwendungsgebiete, Wasserreinigung mit Ozon. Eine Beschreibung der hauptsächlichsten Ozonapparate s. Engin. **96**. 497 (1903).

J. N. Alsopp beschrieb ein „Verfahren zur Darst. von gewissen Gasarten aus Luft", welches, soweit wir urteilen können (die nach diesem Verfahren behandelte Luft soll nämlich zum Bleichen und Reinigen von Cerealien dienen), zur Erzeugung von Ozon dienen soll, jedoch die Bildung von Salpetersäure nicht ausschließt. In mehreren hintereinandergeschalteten Röhren, durch welche mit einem Ventilator Luft gesaugt wird, befindet sich je eine feste und eine bewegliche Elektrode, welch letztere durch besondere Vorrichtungen der ersteren genähert und von ihr wieder entfernt werden kann. Dieser Vorgang der Kontaktbildung erfolgt in den versch. Röhren nacheinander. Die Spannung braucht nur eine niedrige zu sein, da auch bei solchen der Stromübergang durch die Kontaktbildung eingeleitet wird. Zur Regulierung des Wid. sind Selbstinduktionsspulen in den Stromkreis eingeschaltet. Der Erfinder behauptet, mit einer für 5 Amp. und 500 Volt gebauten Dynamo und einer Induktionsspule von 100 Ohm Wid. seinem App. Ströme von 20 bis 0,1 Amp. bei Spannungen von 150 bis 900 Volt zugeführt und hiermit ein Gas von bleichendem und reinigendem Charakter erhalten zu haben.[4] Nach desselben Erfinders Behauptung soll mit so ozonisierter Luft behandeltes Mehl 12 % der stickstoffhaltigen Proteïde gewinnen und den entsprechenden Gehalt an Kohlehydraten verlieren (!!). Zum Beweise dessen werden Analysen des nicht behandelten und des auf diese Weise malträtierten Mehles mitgeteilt, welche man in der Chemikerz. Rep. **1904**. 316 und in Elch. Techn. **1904**. 118[5] nach-

1) Z. angew. Chem. **1904**. 620.

2) Z. Elch. **1904**. 925; vgl. R. Schenck und F. Möhr über das Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einflusse des Ozons, Ber. **37**. 3464.

3) Chem. Centr. **1**. 9 (1904).

4) Am. Pat. Nr. 758883 und 758884; Elch. Ind. **2**. 242; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 611, 612; Elch. Techn. **1904**. 112; Engl. Pat. Nr. 10538 von 1904; Franz. Pat. Nr. 343129.

5) Aus West. El. **34**. 434 (1904).

lesen kann. Unter den vielen charlatanistischen Dingen, über die Ref. leider zu berichten hat, nimmt dieses wohl die erste Stelle ein. Wir nehmen an, daß die Bemerkung eines Ref. in der Chemikerz. a. a. O.: „Zur Beurteilung der Anwendbarkeit des Verfahrens hätte eine Kostenberechnung beigegeben werden müssen" humoristisch gemeint ist. — Wenn man überhaupt eine Kritik an dieses „Verfahren" knüpfen will, so muß man sagen, daß Alsopp sein Mehl wahrscheinlich nicht ozonisiert, sondern nitriert hat. Er hat Proteïnstickstoff mit dem giftigen Stickstoff der Nitrogruppe verwechselt.

A. D'Arsonvalle, G. E. Gaiffe und G. Gallot[1] beschreiben versch. Mittel, um Luft vor Eintritt in den Ozonapp. zu kühlen: sie benutzen Eis, von einer Kälteflüssigkeit durchflossene Kühlgefäße, von flüssiger Kohlensäure durchflossene Kühlschlangen oder verfahren so, daß sie flüssige Luft in den Raum einspritzen, welchem die zu ozonisierende Luft entnommen werden soll.

Balland hat[2] Mehl mittels elektrisierter Luft gebleicht. Das Mehl wird weißer, im Geruch und Geschmack dagegen altem Mehl ähnlich. Die im Mehl enthaltenen Fette werden ranzig, dickflüssiger und farblos. Das aromatische gelbe Öl des Kornes wird oxydiert und teilweise in in absolutem Alkohol lösliche Fettsäure umgewandelt. Der feuchte Kleber bekam einen weniger angenehmen Geruch.

Auszüge aus den im Jahrb. **10**. 575 bereits erwähnten Am. Pat. 743431 bis 743433 von F. S. Blackmarr und J. L. Willford auf Ozonapparate findet man Elch. Ind. **2**. 73 und 74.

E. Dillan (A. G. Bloxam) beschrieb Verbesserungen seines im Jahrb. **8**. 419 erwähnten Verfahrens zur Reinigung von Wasser mit Ozon. Er fand, daß die wie a. a. O. beschrieben ozonisierte und dann durch Wasser gepreßte Luft aus diesem gasförmige Verunreinigungen aufnimmt, z. B. CO_2. Er entfernt letztere deshalb jetzt vor der Ozonisierung, indem er das Wasser als Spray durchlüftet.[3]

W. A. Bone und J. Drugman[4] fanden, daß ozonisierte Luft Äthan bei 100° zu Acetaldehyd und Spuren von Formaldehyd, in der Hauptsache aber zu Äthylalkohol oxydiert.

H. de la Coux schrieb ein umfangreiches Werk: L'Ozone et ses applications industrielles.[5]

---

1) Franz. Pat. Nr. 337539; vgl. Jahrb. **10**. 575.

2) Chemikerz. 1904, 1175; Z. angew. Chem. **1904**. 1157.

3) D. R.-Pat. Nr. 148193; Zus. zu Nr. 124238.

4) Chem. Centr. **2**. 183 (1904); Chemikerz. **1904**. 562; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 629.

5) Paris, Vve Ch. Dunod, 1904, Frcs. 15, Inhaltsverzeichnis in J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1004.

A. Déchaux[1] benutzt als Ozonisator ein paar konzentrisch angeordnete, im Querschnitt sechseckige Metallrohre, zwischen welchen sich ein Glas- oder Porzellanzylinder befindet. Die Vorrichtung steht in einem Kühlkasten und wird durch besondere Kühlvorrichtungen auf niedriger Temp. erhalten. Die zu ozonisierende Luft wird zunächst durch Schwefelsäure und Alkali geleitet und stark vorgekühlt.

Philip untersuchte die Wirksamkeit der Ozonisatoren von W. Elworthy[2]. Elworthy hatte nämlich vorgeschlagen, um bei seinem App.[3] die besondere Kühlung zu umgehen, zwei Ozonisatoren hintereinander zu schalten, und dem teilweise ozonisierten Gase, bevor es weiter ozonisiert wird, Gelegenheit zur Abkühlung zu geben.

Philip stellte nun fest, daß in der Tat zwei hintereinander geschaltete Ozonisatoren dieselbe Wirkung hatten, wie zwei parallel geschaltete.[4] — Die Ausnutzung der elektrischen Energie und die Ozonausbeute kann nach Elworthy bei dem App. des Hauptpatentes, D. R.-Pat. Nr. 120173[5], verbessert werden, wenn man (D. R.-Pat. Nr. 156531) den Luftstrom, nachdem er innerhalb der dielektrischen Glasröhre den Raum zwischen Metallstange und Glasröhre durchströmt hat, zwingt, auch diejenigen Entladungen zu passieren, welche zwischen der außerhalb des Glasrohres angebrachten Spirale und diesem stattfinden, und zwar so, daß man diese äußere Spirale nochmals in ein Glasrohr steckt. (Vgl. weiter oben E. Warburg.)

G. Erlwein lieferte „weitere Beiträge zur Technik der Ozonwasserwerke".[6] Ein Auszug aus dem mit instruktiven Tabellen über die Betriebskosten ausgestatteten Ref. läßt sich nicht geben. Besprochen werden unter anderem die Ozonisatoren und Sterilisatoren von: Siemens, Tindal, Abraham-Marmier, Otto, Vosmaer und Schneller.

E. Fleurent[7] bleicht Mehl mit ozonisierter oder NO_2-haltiger Luft, wie sie bei der bekannten Funkenrk. erhalten wird. Nebenbei soll eine Verbesserung des Mehles durch die Wirkung des Ozons

---

1) Franz. Pat. Nr. 335092; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 193.

2) Elch. Z. **11**. 34.

3) Ib. **11**. 1; vgl. Jahrb. 8. 416.

4) Vgl. Z. Elch. **10**. 682 und 926. Eine ausführliche Beschreibung des Elworthy-App. nach einem Vortrage von Philip s. Z. angew. Chem. **1904**. 734. Der App. wird sekundär mit 12000 Volt gespeist und liefert pro Kilowattstunde bei einer Konz. von 0,5 g Ozon pro m^3 Luft 70 g Ozon, während im Siemens-App. nur etwa halb so viel Ozon bei gleichem Kraftaufwand gewonnen wird.

5) Z. Elch. 7. 788. 6) Ib. **10**. 13. 7) C. r. **139**. 945.

auf den Fett- und Säuregehalt, Verzuckerungsfähigkeit und die schädlichen Pilze stattfinden.

B. J. X. Gosselins[1] Ozonisator besteht, soweit Ref. aus der ihm vorliegenden kurzen Beschreibung schließen kann, aus konzentrischen Rohren.

H. Hey leitet Ozon unter Druck durch mit Wasser angefeuchteten Agaragar. Er wird hierdurch gebleicht und leicht in kochendem Wasser lsl. und läßt sich als in kaltem Wasser unlsl. Klebstoff gut verwerten.[2]

Die Société S. Jay[3] erzeugt aus einer Mischung von einem Vol. Acetylen und vier Vol. Wasserstoff durch Einwirkung von Ozon bei niedriger Temp. (Kühlung durch ein Rohrsystem mit flüssiger Kohlensäure) Alkohol. Infolge dieser soll es zu weiteren Veränderungen des Alkohols nicht kommen.

J. B. C. Kershaw schrieb eine unvollkommene Übersicht über die gebräuchlichen Ozonapparate.[4] Einige Abbildungen des Artikels sind ohne Quellenangabe einer Darst. des Ref. aus der Z. Elch. entnommen.

G. Labille[5] baut einen Ozonisator unter Verwendung von Aluminiumelektroden und Glimmerscheiben als Dielektrikum. Die Elektroden sollen durch einen Fl-strom gekühlt werden. Der App. ist mit einem Kondensator besonderer Art versehen.

Ausführliches über die Verwendung von Ozon zur Wassersterilisation in einer Brauerei in Marseille nach einem Vortrage von Marmier s. Electricien **1903**. 377, Elch. Techn. **1904**. 23.[6]

Aus der Beschreibung des bereits im Jahrb. **10**. 576 erwähnten Ozonisators von J. Miller und F. M. Ashley in Elch. Ind. **2**. 73 (Am. Pat. Nr. 742341) geht hervor, daß dieser eine nur wenig modifizierte Siemenssche Ozonröhre darstellt.

Otto besprach[7] versch. Ozonappp. und die industrielle Wassersterilisation.

M. Otto[8], Ozonisator. Der eine Pol wird durch einen rotierenden, unterteilten Metallzylinder gebildet, welcher von einer dünnen

---

1) Franz. Pat. Nr. 342295; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 941.
2) D. R.-Pat. Nr. 155741.
3) D. R.-Pat. Nr. 149893.
4) Elch. Ind. 2. 426; London El. **55**. 314.
5) Franz. Pat. Nr. 336530; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 377.
6) Vgl. Jahrb. **10**. 574.
7) Ecl. el. **37**. 434.
8) Am. Pat. Nr. 744096; Elch. Ind. 2. 74; El. World **42**. 879.

Glasröhre umgeben ist. Der andere Pol besteht aus einem der Glasröhre außen anliegenden, ebenfalls unterteilten Metallbelag.

Die Ozonised Oxygene Co. Ltd. schickt Luft zunächst durch einen Ozonisator und sodann rasch durch einen „Funkenapp.“ oder auch in umgekehrter Richtung. Sie soll dann zum Bleichen, zur Verbesserung, Sterilisierung oder Präservierung von Nahrungsmitteln, Mehl, Milch usw. hervorragend geeignet sein.[1]

G. Pickel[2] fand, daß Ozon mit Wasserstoff schon unterhalb 100° unter Wasserbildung reagiert.

Einen von A. Rosenberg konstruierten, mit 4500 Volt betriebenen Ozonapp. beschrieb E. L. Joseph.[3] Er besteht aus einer Anzahl mit Kupfergaze belegter, in einem Kasten parallel zueinander so angeordneter Glimmerplatten, daß die hindurchgesaugte Luft im Zickzack zwischen den Platten hindurchstreichen muß.

A. Schneller und D. Koeleman beschrieben einen App. für die systematische Sterilisierung von Wasser mit Ozon. Er besteht aus einer Anzahl in einem Turm übereinander liegenden Metallsiebe.[4]

Eine ausführliche Beschreibung des Ozonisators von A. Vosmaer und A. Lebret mit instruktiven Abbildungen findet man Elch. Ind. **1904**. 511. Dieselben beschrieben in ihrem Am. Pat. Nr. 754261[5] eine zum Betrieb ihrer Ozonisatoren besonders geeignete Kombination von Transformator und Kondensator.

H. J. Wessels[6] beschrieb einen Ozonisator zur Wassersterilisierung mit halbzylinderförmigen Elektroden und eigenartigen Kühlvorrichtungen.

R. F. Wood-Smith beschrieb Verbesserungen an Ozonisatoren vom Typus Andreoli.[7]

C. Wokes und F. H. Street beschrieben einen Ozonisator mit konzentrischen Elektroden ohne irgendwelche wesentliche Neuerungen.[8]

---

1) Franz. Pat. Nr. 344914; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1224. Vgl. Engl. Pat. Nr. 21971 von 1898, ebenda 1899, 1045.

2) Z. anorg. Chem. **38**. 407; Z. Elch. **1904**. 227.

3) El. Rev. **55**. 807; Elch. Techn. **1904**. 180.

4) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 382; Franz. Pat. Nr. 336644.

5) Elch. Ind. **1904**. 153.

6) Elch. Ind. **1904**. 114; El. World **43**. 361; Elch. Techn. **1904**. 35; Am. Pat. Nr. 751886.

7) Engl. Pat. Nr. 17885 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 792; vgl. Engl. Pat. Nr. 18193 von 1903.

8) Engl. Pat. Nr. 10251 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 445. — Analytisches über Ozon siehe: Bousfield, Z. Elch. **1904**. 396, und Jannasch und W. Gottschalk, Ber. **37**. 3111.

Salpetersäure und andere Funkenreaktionen.

Ref. berichtete in der Z. Elch. **11**. 252 über das Franz. Pat. Nr. 335692 von K. Birkeland und S. Eyde ausführlich. Er kann sich damit begnügen, soweit die Technik des Verfahrens in Frage kommt, auf das Ref. zu verweisen.[1] Einige Nachrichten über die Fabrik Birkelands in Notoden findet man Chemikerz. **1904**. 985 u. Kausch, Elch. Z. **1904**. 135. — Dieselben Erfinder überführen[2] durch „katalytische Einwirkung" von Ozon in Ggw. von feuchter Luft und Sauerstoff Nitrite in Nitrate.

Eine ganz gute Übersicht über die elektrische Fabrikation der Nitrate nach einem Essay von A. Nodon im Electricien findet man im J. de l'Electrolyse **187**. 4 (1904). Nach Elch. Ind. ist die Fabrikation der Atmospheric Products Co. am Niagara eingestellt worden.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Salpetersäureverfahren ist wie von vielen anderen so auch vom Ref. anfänglich überschätzt worden. Die Bildung von Nitrit neben Nitrat ist zwar teils beseitigt, teils scheint sie von nicht erheblicher Bedeutung zu sein; wenigstens wird neuerdings entgegen aller bisherigen Erfahrung behauptet, daß die Nitrite nur in Ausnahmefällen Pflanzengifte seien. Ein recht bedenklicher Mangel des Calciumnitrates, der einzigen Form, in der man Salpetersäure von den großen nordischen Wasserkraftzentralen aus verschicken kann, bleibt und wird stets bedenklich bleiben: die Zerfließlichkeit. Niemals wird sich der Bauer daran gewöhnen können, mit einem Nitrat zu düngen, das ihm in der Hand zerfließt. Die krümelige Form des Chilisalpeters ist nicht zu entbehren. Man hat vorgeschlagen, das Kalksalz in Wasser zu lösen, um es wie Jauche auf die Felder zu spritzen, aber wer auch

1) Kürzerer Bericht über den gleichen Gegenstand: Elch. Techn. **1904**. 132; Elch. Ind. **2**. 399; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 193; Franz. Pat. Nr. 335692, ib. 1096; J. de l'Electrolyse **202**. 4 (1904), nach einem Vortrag von J. S. Edstrom beim internationalen elektrotechnischen Kongreß in St. Louis aus dem Elektrotechnischen Anzeiger; Österr. Z. Elektrotechn. **1904**. 649; Dän. Pat. Nr. 7112 von 1903, Chemikerz. **1904**. 1233; nach diesem hat die Lichtscheibe mit einem Energiekonsum von 30 Kw. einen Durchmesser von 1 m, die Ausbeute beträgt 650 kg HNO_3 für 1 Kw.-Jahr: „Die Flammen wirken derart, daß die Gase in ihre Atome zerlegt werden." Ib. 959 wird wohl zum ersten Male über das von denselben Erfindern dargestelle Calciumnitrat berichtet, Chemikerz. **1904**. 575 (B. Schulze) und 997, aus dem Ber. der Am. Elch. Soc. Am. Pat. Nr. 772862, Elch. Ind. **2**. 507; nach diesem erzeugen die Erfinder 900 kg HNO_3 pro Kw.-Jahr, während Bradley und Lovejoy 700 kg und Kowalsky und Moscicky 580 kg erhielten. Ib. 399; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1097; Elch. Techn. **1904**. 151; Am. Pat. Nr. 775123; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1223.

2) Norw. Pat. Nr. 12879 von 1903; Chemikerz. **1904**. 531.

nur primitive Kenntnisse in der Landwirtschaft besitzt, wird dieses Ansinnen als indiskutabel zurückweisen. Es soll versucht werden, durch Beimengung von Gips, Kalk, Erde u. dgl., sogar von Sägespänen, die in Norwegen außerordentlich billig sind, den Kalksalpeter in eine handliche Form zu bringen, doch jeder Zusatz verteuert die Verfrachtung des Materials bis zur Unmöglichkeit. Dann will man den Kalksalpeter unter hohem Druck in Ziegelform pressen und glaubt damit die Wasser anziehende Kraft reduzieren zu können, und schließlich wird behauptet, daß alle diese Schwierigkeiten überwunden seien, ohne daß es gelingt zu erfahren auf welchem Wege. Zweifellos ist die Ggw. und die Zukunft der neuen Ind. ausschließlich von der Lsg. dieser Frage abhängig; wir sehen keinen Ausweg. Dazu kommt, daß es nicht möglich ist, aus Calciumnitrat mit Schwefelsäure Salpetersäure zu gewinnen und daß die Verfrachtung von Salpetersäure als solche aus Norwegen unausführbar ist; sie ließe sich natürlich nur in Glas- oder Tongefäßen verschicken, der Transport über See ist also ausgeschlossen. Der Kuriosität halber sei erwähnt, daß auch die Verfrachtung in Aluminiumgefäßen vorgeschlagen worden ist. Um so mehr muß es überraschen, daß einige sehr bedeutende Bankinstitute dem Unternehmen Birkelands ganz beträchtliche Kapitalien opfern und bedeutende Summen für die Erwerbung von Wasserkräften festlegen, welche angeblich ausschließlich der Salpetersäureerzeugung dienstbar gemacht werden sollen.[1]

Ch. Brandt ref. über den Gegenstand dieses Kapitels in der Rev. de Chim. **6.** 517; s. a. Z. Elch. **1904**. 84.

G. E. Cassel will das nach dem vorstehenden Verfahren gebildete Calciumnitrat oder -nitrit mittels eines Alkalisalzes in Alkalinitrat oder -nitrit umwandeln und diese elektrolytisch event. unter Zusatz eines Bleisalzes zu Ammoniak reduzieren, während nebenbei Alkali gewonnen wird.[2]

Nach Untersuchungen von F. R. Fischer[3] liefert die Aureole bei Entladung eines Induktoriums in Luft am meisten NO_2. Die blauen Entladungen und mit Kondensatoren erhaltene Kapazitäts-

1) Auch die im Jahrb. **9.** 450 erwähnten Versuche zur Darst. von Stickoxyden durch Überleiten von Ammoniak und Sauerstoff über Kontaktkörper werden fortgesetzt. So erhielten die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. das Franz. Pat. Nr. 335229 auf die Darst. von N_2O_3 durch Überleiten dieses Gasgemisches über auf 700° erhitztes Fe_2O_3 oder CuO. Derselben Am. Pat. Nr. 763491 spricht von Tempp. zwischen 650 und 750°; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 186. 787.

2) Schwed. Pat. Nr. 18229 von 1903; Chemikerz. **1904**. 1109.

3) Z. angew. Chem. **1904**. 1181.

funken ergeben weit schlechtere Ausbeuten. Der Wassergehalt der Luft ist ohne Einfluß, Ozon ist schädlich, die Ausbeute steigt bei gleichbleibendem Energieaufwand mit der Länge der Aureole.[1] In strömender Luft entsteht mehr NO als in ruhender, da in letzterem Falle die Hitze der Aureole das fertig gebildete NO wieder zerstört. Das Verhältnis der HNO_2 zur HNO_3, die bekanntlich beide aus NO_2, Wasserdampf und Luft entstehen, ist nach Fischer kein konst. In ruhender Luft entsteht relativ mehr HNO_3, ebenso wenn man das Gasgemisch vor der Absorption mit Wasserdampf behandelt.

W. Garroway[2] ersetzt die Salpetersäure beim Kammerprozeß durch ein Gemisch von nitrosen Gasen mit Ozon, die er aus Luft erhalten will, wenn man diese zwischen Platinelektroden unter einer Spannung von 8000 Volt vorbeiführt. Die Röstgase sollen vor dem Zusammenbringen mit der so vorbehandelten Luft über „brick made of oxyde of iron and oxyde of manganese“ geleitet werden.[3]

J. v. Kowalski und T. Moscicki beschreiben im Am. Pat. Nr. 754147 ihren schon früher erwähnten[4] App. zur Erzeugung von Salpetersäure aus Luft. Charakteristisch für ihn ist die Hintereinanderschaltung von Funkenstrecke, Kondensator und einer Induktanzspule. Wir holen zu unserem früheren Ref. aus diesem Patente nach, daß ein mit 33 HP gespeister App. mit Funken von 24 cm Länge 35 g HNO_3 pro HP-Stunde ergab. Bei einer Frequenz von mehr als 10000 Schwingungen pro Sekunde sank die Ausbeute.[5]

In naher Beziehung zu den klassischen Untersuchungen von Warburg über die Ozonbildung an den Elektroden stehen auch die Resultate, welche F. von Lepel bei der Untersuchung der Bildung von Stickoxyden aus Luft während elektrischer Entladungen gewonnen hat. Die Zone der ungünstigsten Anodenwirkung liegt nahe der Anode, die der besten Kathodenwirkung nahe der Kathode. Kurze Flammen mit hoher und lange mit niedriger Temp. geben die besten Ausbeuten. Die Rk. ist nach des Vf. Annahme keine rein thermische. Er beschreibt eine Versuchsanordnung, bei welcher die Anode rotierte und die Kathode mit Fl. benetzt wurde. Eine geringe

1) Vgl. Warburg, Über die Ozonbildung S. 603.

2) Engl. Pat. Nr. 1755 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 252.

3) Hiernach sieht es so aus, als ob das Patent nur eine Umgehung der bekannten Patente zur Darst. von SO_3 nach dem Kontaktverfahren sei.

4) Jahrb. **10**. 580.

5) Elch. Ind. **2**. 152; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 377; s. hierzu A. Nodon, Electricien **27**. 133; Elch. Techn. **1904**. 35. Über den Einfluß der Frequenz s. a. Elch. Ind. **2**. 337.

Frequenz erschien vorteilhaft. Die Ausbeute wuchs, als der die Kathode benetzenden Fl. gewisse Salze zugesetzt wurden; die Dämpfe derselben haben Spektra, in denen Linien mit solchen von O und H zusammenfallen. Einzelheiten der Versuche können auszugsweise nicht wiedergegeben werden.[1]

G. Lunge und E. Berl untersuchten die für unseren Gegenstand wichtigen Rkk. zwischen Stickoxyd und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.[2]

J. E. Mitchell und D. Parks konstruierten einen „Apparat für die elektrische Behandlung von Luft".[3] Eine Luftpumpe preßt stoßweise Luft durch ein Rohr, in welchem zwei Elektroden alternierend gegeneinander bewegt werden. Die Entladungen erfolgen synchron mit jedem Luftstoß.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß A. de Montlaur X- oder Kathodenstrahlen zur Erzeugung chem. Vorgänge in dem Franz. Pat. Nr. 332744 und im Engl. Pat. Nr. 12541 von 1904 vorgeschlagen hat.[1]

R. Nasini und F. Anderlini[5] konnten in der heißkalten Röhre, obwohl sie die Temp. bis 2000° steigerten, keine direkte Verb. von Stickstoff und Sauerstoff nachweisen. Der Versuch wurde in einem elektrisch erhitzten Kohlerohr vorgenommen, welches ein außen und innen glasiertes Porzellanrohr umgab. In diesem befand sich ein ganz oder teilweise von Wasser umflossenes Messingrohr.

A. Nodon besprach im Electricien **27**. 133 die bekannten Methoden zur elektrischen Fabrikation von Salpetersäure.

Wilhelm Ostwald erhielt das Franz. Pat. Nr. 328157 auf ein „Verfahren zur Erleichterung elektrochemischer Gasreaktionen".[6] Er erhielt bei der Darst. von Ammoniak oder Stickoxyden in der Funkenstrecke sowie bei der Ozongewinnung durch dunkle Entladungen bessere Ausbeuten, als er mehr als 1,5 %, vorteilhaft 10 % Argon, Helium, Neon, Metargon, Krypton oder Xenon mit den reagierenden Gasen mischte.

H. Pauling verwendet bei der Salpetersäuregewinnung eine positive Spitzen- und eine negative Plattenelektrode. Der Funken bekommt so die Form eines Kegels, dessen Basis von der Platte

---

1) Ber. **37**. 712 und 3470; Z. Elch. **1**. 416; Chem. Centr. **1**. 986 und **2**. 1278 (1904); J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 376 und 1033.

2) Chemikerz. **1904**. 1243.

3) Am. Pat. Nr. 773407; Elch. Ind. **2**. 507.

4) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1298.

5) Chem. Centr. **2**. 291 (1904).

6) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 193.

und dessen Spitze von der Elektrodenspitze gebildet wird, durch welche auch in der Achsenrichtung des Kegels die Gase eingeblasen werden, während sie durch die mehrfach durchbohrte Plattenelektrode austreten. So soll erreicht werden, daß der Weg der Gase mit der Funkenbahn zusammenfällt, was Pauling für besonders vorteilhaft hält.[1] Das Engl. Pat. Nr. 21828 von 1902 desselben Erfinders[2] ist identisch mit dem im Jahrb. **10**. 582 erwähnten Franz. Pat. Nr. 325244 und dem Am. Pat. Nr. 758774. — Desselben Am. Pat. Nr. 776543[3] stimmt anscheinend mit dem im Jahrb. **10**. 582 erwähnten Engl. Pat. Nr. 2200 aus 1903 von J. Schlutius überein; s. a. Chemikerz. **1904**. 551 und D. R.-Pat. Nr. 157287, ebenda 1268. — Paulings Am. Pat. Nr. 758775 beschreibt konzentrisch angeordnete Elektroden, die äußere trichterförmig, die innere stabförmig.[4]

Die Siemens u. Halske A.-G. führt geeignete Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff unter einem Druck von 5 bis 10 Atm. zunächst durch eine Funkenstrecke und dann durch eine Kühl- oder Absorptionsvorrichtung. Die restierende Gasmischung wird dem Lichtbogen durch geeignete Ventilationsvorrichtungen von neuem zugeführt.[5] — Dieselben[6] verwenden hierbei mit Fluoriden imprägnierte Kohlenelektroden mit einem Kohlenstoffgehalt, der eben hinreicht, die praktisch nötige Leitf. der Elektroden zu sichern, um zu vermeiden, daß die Elektroden zu rasch verbrennen. Dem gleichen Zwecke dient eine besondere Art der Gaszuführung zu den der Verbrennung am meisten ausgesetzten Teilen der Elektrode.

O. Thiele schrieb eine Broschüre: Die moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lsg.[7], deren Lektüre Interessenten empfohlen sei.

An dieser Stelle sei auch eine Arbeit von W. Traube und A. Biltz: Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Ggw. von Kupferhydroxyd, erwähnt[8]; s. a. W. H. Easton[9], Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure in Metallnitraten zu Ammoniak.

---

1) D. R.-Pat. Nr. 152805; Chem. Centr. **2**. 486 (1904).
2) Chemikerz. **1904**. 157.
3) Ib. **1904**. 1268.
4) Näheres J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 611 und Elch. Ind. **2**. 243.
5) Franz. Pat. Nr. 335453; vgl. Dillan, Engl. Pat. Nr. 9183 von 1901; Jahrb. 8. 419.
6) Franz. Pat. Nr. 339730; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 717.
7) H. Laupp, Tübingen 1904; vgl. Chem. Ind. **1904**. 175, 267.
8) Ber. **1904**. 3130.
9) Z. angew. Chem. **1904**. 302.

Die Eigenschaften der Funkenstrecke betr. s. W. Voege, Elch. Z. **1904**. 1033 und S. Weedon, Chemikerz. **1904**. 590.

Andere Funkenreaktionen.

Ammoniak.[1] Über die Zers. von Ammoniak durch elektrische Funken s. E. Ph. Perman.[2]

Cyanwasserstoff. Über die Bildung von Cyanwasserstoff im Lichtbogen aus NH_3 bei Ggw. von CO, H, C_2H_2 und anderen Kohlenwasserstoffen berichtete H. Auer.[3]

Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt mischt N oder NH_3 mit Kohlenwasserstoffdämpfen und führt die Mischung durch einen Hochspannungsbogen. Die Ggw. von H ist vorteilhaft.[4]

Verschiedene Gase.[5] F. Emich erhielt beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Titanchlorid und Wasserstoff Titansesquichlorid, aber kein Titan.

C. G. Hardie[6] will Gase aller Art reinigen, indem er sie elektrischen Entladungen zwischen einer stabförmigen Elektrode und einer konzentrischen Rohrwandung aussetzt. Die Verunreinigungen sollen durch Wasser fortgeführt werden, welches über den Boden des geneigt liegenden Rohres fließt.

R. Marot[7] will durch Funkenentladung vorbehandelte Röstgase, „welche jetzt etwas SO_3 enthalten", mit Luft mischen und diese Mischung dann als Insektizide oder als Desinfektans benutzen.

J. W. Mellor berichtet über die Aktivierung von Chlor durch stille Entladung.[8]

A. Petersson baute einen elektrischen Ofen zum Erhitzen von Gasen.[9]

---

1) S. a. Woltereck, Franz. Pat. Nr. 345399; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1215; H. B. Pulsifer, Chem. Centr. **2**. 1691 (1904); A. Wiesler, Z. angew. Chem. **1904**. 1713.

2) Chem. N. **90**. 182; Chemikerz. **1904**. Rep. 318.

3) El. Rev. London **55**. 427; Elch. Techn. **1904**. 156; näheres Chemikerz. **1904**. 689.

4) Franz. Pat. Nr. 335562; das Verfahren stammt von Muthmann u. Hofer.

5) Vgl. hierzu R. Schnabel, Franz. Pat. Nr. 336452, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 377, Verfahren und App. zur Erzeugung hoher Tempp. durch vereinigte Wirkung chem. und elektrischer Energie. Der Erfinder zwängt brennbare Gase aus rohrförmigen Elektroden „vor oder während der Verbrennung" durch einen Lichtbogen. Der Zweck der Erfindung ist nicht ersichtlich.

6) Am. Pat. Nr. 768450; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 904; Elch. Ind. **2**. 925.

7) Engl. Pat. Nr. 14372 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 879.

8) Chem. Centr. **2**. 290 (1904); vgl. Jahrb. S. 425 (Paramore).

9) Beschreibung und Abbildung Chemikerz. **1904**. 363; D. R.-Pat. Nr. 148541;

Kohlenstoff, Graphit, Diamant, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoff. Zwei Am. Pat.[1] von E. F. Price beschäftigen sich mit dem elektrischen Erhitzen von Kohleelektroden. Das Verfahren des Erfinders unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Graphitierungsverfahren Achesons, nur werden die Elektroden hier mit einem in der Kälte schlecht, in der Wärme aber gut leitenden Material, z. B. Anthrazit, umpackt.[2] Der wesentlichste Unterschied gegen Acheson scheint in der Behauptung zu bestehen, daß der Strom hier im wesentlichen durch die Kohleelektroden hindurchgeht, während er bei Acheson im Anfang wenigstens hauptsächlich das Packmaterial erhitzt.

Über das im letzten Jahrbuch erwähnte Reinigungsverfahren für Koks s. F. A. J. Fitzgerald.[3]

C. M. Hall ist mit den beiden erwähnten Methoden unzufrieden und empfiehlt in seinem D. R. P. Nr. 153738, um einen Kern von geringem Wid. herum die zu brennenden Kohlekörper zu legen, so daß sie nicht durch den Strom, sondern nur durch unmittelbare Wärmeabgabe des Kerns und zwar sehr gleichmäßig erhitzt werden.

Graphit. E. G. Acheson bringt in seinem Am. Pat. Nr. 749418 keine irgendwie bemerkenswerte Neuerung zu seinem Graphitierungsprozeß. Interessieren wird die Angabe, daß ein gefüllter Ofen von 30 Fuß Länge, 30 Zoll Weite und 10 Zoll Tiefe (lichte Maße) zunächst mit 200 Volt bei 3750 Amp. betrieben wurde. Nach 15 Std. war die Spannung auf 87 Volt gesunken, die Stromstärke auf 8580 Amp. gestiegen. Acheson verläßt übrigens in diesem Patente sein erstes Prinzip, wenn er sagt, daß man gut vorgebrannte Elektroden ohne Zwischenschaltung eines Materials von höherem Wid. in seinem Ofen direkt als Stromleiter verwenden soll.[4]

Über versch. Verwendungsarten der Acheson-Elektroden, z. B. beim Acker- und Rhodinprozeß, beim Macdonald-Diaphragmenverfahren, als Zapfenlager für Rheostaten, als Rührer beim Metallschmelzen, als Form- und Tiegelmaterial berichtet das Bull. 6 der Int. Acheson Graphit Co.[5]

---

1) Nr. 752357/8; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 244.

2) Elch. Ind. **2**. 111; ebenda 434 ist das Am. Pat. Nr. 28543 von 1860 von G. Nock erwähnt, welches sich mit Entschwefelung von Koks beschäftigt.

3) Elch. Ind. **2**. 7; Jahrb. **10**. 585. Derselbe benutzte das Verhalten von Kohle für das Studium der Tempp. des elektrischen Ofens; Trans. Elch. Soc. VI. **1**. 31.

4) Elch. Ind. **2**. 108; El. World **43**. 176; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 192.

5) Elch. Techn. **1904**. 114; s. auch Wolsey, Elch. Ind. **2**. 345 und C. L. Collins ebenda 277.

Neuere Untersuchungen über Achesons Graphitelektroden unternahmen A. Coppadoro und F. Bonazzi. Der Aschengehalt schwankte zwischen 2,88 und 0,41 %, der spez. Wid. zwischen 1770 und 1056 Mikroohm/cm, die Porosität betrug 23,5 %. Die Vff. untersuchten die Wid-fähigkeit als Anode in Schwefelsäure und Ätznatron. Beim Diaphragmenverfahren enthielt das Chlor nach 15 Std. 1,8 % CO_2. $KClO_3$ erhielten die Vff. mit 60 % Stromausbeute; amorphe Kohle gab nur verschwindende Mengen.

Interessenten seien auf das Buch von E. Donath „Der Graphit" verwiesen.[1]

Nach H. Ditz[2] erfolgt die Bildung natürlichen Graphits wie bei Acheson durch Diss. intermediär gebildeter Carbide, insbesondere bei Einwirkung von CO.

Fitzgerald faßte die bekannten Daten über Acheson-Graphit im Bd. 15 der Monographien über angew. Elektroch. zusammen.[3]

Derselbe publizierte eine ausführliche Arbeit über das Verhalten von Graphit und anderer Kohle als Wid-material und über die entsprechenden Verhältnisse im Acheson-Ofen.[4]

Ein Aufsatz von A. Gradenwitz über Acheson-Graphit enthält nichts Neues.[5]

Über allerlei Verwendungsarten des Acheson-Graphits für metallurgische Zwecke, z. B. als Unterlagen für Segerkegelmaterial u. s. f., berichtete W. Mac A. Johnson.

J. Weckbecker[6] erhitzte Körper aus einer Mischung von Holzkohle und Tonerde oder Magnesia zwischen zwei Elektroden als Widmaterial, wobei sie sich nach Bildung und Diss. von Aluminiumcarbid bei 2400° und ebenso bei 2000° in fast reinen Graphit verwandelten. Vf. beschreibt verschiedene Öfen, welche kontinuierlichen Betrieb gestatten. Bei 600 Amp. und 50 Volt ließen sich Stäbe in 5 Minuten in Graphit verwandeln. Pro Kilogramm sollen nicht mehr als 19 Kw.-Std. verbraucht werden.

Diamant. A. de Courcy gab im Western Electrician **35**. 3, 46 eine Übersicht über die Arbeiten Moissans zur Darstellung von Diamanten im elektrischen Ofen.

---

1) Franz Deuticke, Leipzig und Wien. Chem. Ind. **1904**. 360.
2) Chemikerz. **1904**. 167.
3) Wilhelm Knapp, Halle a. S.
4) Elch. Ind. **2**. 490.
5) Elch. Z. **11**. 926.
6) Metallurgie **1**. 137; Z. Elch. **10**. 837.

Gegen die pyrogenetische Entstehung des Diamanten wendet sich G. F. Williams; er ist der Ansicht, daß die großen Diamanten nach und nach gewachsen sind.[1]

Schwefelkohlenstoff. E. R. Taylor erhielt die D. R. P. Nr. 150826 und 150980 auf das in den früheren Jahrbüchern öfters erwähnte Schwefelkohlenstoffverfahren.[2] Der Patentanspruch lautet: Elektrischer Ofen zur ununterbrochenen Herst. von Schwefelkohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß im Innern des Ofens besondere Kanäle für in Stücke gebrochene Kohle, die in ihnen zu den Elektroden geführt wird, angeordnet sind, und daß der innere Ofenraum von einem oder mehreren Mänteln umgeben ist, die einen oder mehrere Kanäle bilden, die mit dem unteren Ende des inneren Ofenraumes in Verb. stehen und Zufuhrkanäle für den Schwefel bilden, um dadurch sowohl Wärmeverluste zu vermeiden, als auch um die äußeren Enden der Elektroden, in deren Stromkreis ein Umschalten zur Umkehrung des Stromes vorgesehen ist, möglichst abzukühlen.

Kohlenstoffchloride und Silicium will F. J. Machalske im Anschluß an seine früheren sonderbaren Publikationen nach seinem neueren Am. Pat. Nr. 745637[3] auf die bereits im Jahrbuch **10**. 590 beschriebene Art darstellen. Nachgetragen sei noch folgendes: CS_2- und $SiCl_4$-Dämpfe werden in zwischen Kohle- oder Platinelektroden erzeugten Lichtbögen zur Rk. gebracht. CCl_4 entweicht und SiS_2 wird mit Kohle in einem anderen elektrischen Ofen oder statt dessen auch mit Methan zur Bildung von Silicum und CS_2 erhitzt. In einem dritten Ofen will der Erfinder folgende Rk. praktisch ausführen: $SiCl_4 + CH_4 = CCl_4 + SiH_4$, letzteres soll zwecks Darst. von Carborundum in einer Kohlensäureatmosphäre verbrannt werden:

$$SiH_4 + CO_2 = SiC + 2\,H_2O.$$

Es ist wohl nicht notwendig, eine Kritik des Verfahrens zu geben. Es fällt dem Ref. auf, daß ein so ernster Forscher wie P. Rohland an einen kurzen Bericht über das Verfahren des Erfinders eine wohlwollende Besprechung knüpfen kann.[4]

J. B. C. Kershaws Artikel über diverse CS_2- und CCl_4-Fabriken wimmelt von Angaben, welche den Tatsachen nicht entsprechen.[5]

---

1) Näheres Chemikerz. **2**. Rpt. 327 (1904); s. auch F. Küspert, Natur und Schule **3**. 239, 292.

2) Näheres z. B. Chemikerz. **1904**. 484; Elch. Techn. **1904**. 74; Abb. Z. angew. Chem. **1904**. 1030.

3) Elch. Ind. **2**. 33.

4) Chemikerz. **1904**. 1092.

5) N. Y. El. Rev. **44**. 248.

Antimon, Phosphor.

Antimon. J. Izart und L. Thomas erhielten ein Zusatzpatent zu ihrem Franz. Pat. Nr. 319449 auf ihre im Jahrbuch **10**. 590 angeführte elektrolytische Antimonlaugerei: Die sulfidischen Erze werden in Ätznatron gelöst; bei der Elektrolyse bildet sich Antimon und Schwefelnatrium; eventuell soll aus der Sulfantimoniatlsg. das Schwefelantimon durch eine Säure gefällt werden.

Phosphor. K. Pietruski berichtete in der Chem. Ind. **24**. 589 u. a. über die elektrische Phosphorgewinnung nach Readman, Parker und Robinson.

Kalk, Baryt, Zirkon.

Kalk. Le Roy beschrieb[1] einen elektrischen Brennofen für Kalk und Zement, welcher als Wid-ofen mit Widd. aus Metallsiliciden betrieben wird.

Baryt. J. B. und A. Candau[2] fällen ZnS durch Mischen der Lsgg. von BaS und $ZnCl_2$ und elektrolysieren die entstandene $BaCl_2$-Lsg. unter Benutzung eines Diaphragmas mit Zinkanoden, wobei anodisch $ZnCl_2$, kathodisch $Ba(OH)_2$ gebildet wird.

J. Cartier erhitzt zunächst Gemenge von Witherit und Kalkstein bis zur Austreibung der CO_2, mengt die Oxyde mit Kohle und erhitzt sie im elektrischen Ofen zwecks Bildung eines „Doppel"-Carbides.[3]

F. Jahn[4] elektrolysiert BaS-Lsgg. „zwischen Elektroden, von welchen die Anode größer als die Kathode ist, unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas, wobei ein Teil $Ba(OH)_2$ im Kathodenraum gewonnen wird, während der größere Teil sich mit Baryumpolysulfiden im Anodenraum findet".

F. Haber und St. Tolloczko untersuchten u. a. die Vorgänge bei der Elektrolyse von reinem $BaCl_2$ unter dem Schmelzpunkte. Das zuerst abgeschiedene Baryum reagiert unter quantitativer Stromausbeute mit dem vorhandenen $BaCl_2$ unter Bildung von Baryumsubchlorid.[5]

Siemens Brothers and Co.[6] erhitzen in einem elektrischen oder einem anderen Ofen Mischungen von $BaCO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ mit Kohle, wobei BaO, NO_2 und CO gebildet wird nach der Gleichung

$$BaCO_3 + Ba(NO_3)_2 + 2\,C = 2\,BaO + 2\,NO_2 + 3\,CO.$$

---

1) Bull. intern. de l'El. **23**. 17.
2) Franz. Pat. Nr. 338322; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 606.
3) Franz. Pat. Nr. 342036; J. Soc. Chem. Ind. **1094**. 901.
4) Am. Pat. Nr. 775752; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1223.
5) Z. anorg. Chem. **41**. 407.
6) Franz. Pat. Nr. 341200; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 823.

H. Schulze mischt $BaCO_3$ oder $BaSO_4$ mit Kohle, einer Verb. eines Erdalkalimetalles und $Ba(NO_3)_2$, und erhitzt das Ganze unter Luftabschluß in einem elektrischen Strahlungsofen zwecks Gewinnung von porösem BaO. Dieses kann man auch durch gleichartiges Erhitzen eines Gemenges von geschmolzenem BaO, $Ba(OH)_2$ und BaC_2 erhalten.[1]

Zirkon. E. Wedekind konnte Zirkonkaliumfluorid im elektrischen Ofen zu chemisch sehr wid-fähigem $ZrAl_2$ bezw. Zr_3Al_4 reduzieren. Näheres Z. Elektroch. **10**. 331.

Quarz (s. auch unter Glas).

P. Askenasy[2] schmilzt mit Hilfe eines darüber geführten Lichtbogens Quarzsand-oder andere hochschmelzende Substanzen auf einer ebensolchen Unterlage, indem er den Lichtbogen allmählich über die ganze Oberfläche des Stückes hinwegführt und dabei in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens einen feinen Regen von Quarzsand niederfallen läßt, wodurch die während des Schmelzens entstandenen Löcher sogleich geschlossen werden können. Dasselbe Mittel ermöglicht auch die Herst. dicker geschmolzener Quarzwände.

E. Thomson[3] stellt Quarzrohre dar, indem er um die Enden zweier aneinanderstoßender Bogenlampenkohlen Quarzmehl häuft, den Lichtbogen einleitet und die Elektroden dann langsam voneinander entfernt. Dabei bildet sich um den Bogen herum ein Quarzrohr aus, welches dann nachträglich in einem anderen Lichtbogen noch appretiert wird.[4]

J. Bredel[5] schmilzt Quarzsand, pulvert die Schmelze, erhitzt sie auf 1000° C. und schreckt sie in kaltem Wasser ab. Erst hierdurch soll der Quarzsand gegen Temp-wechsel unempfindlich werden, und es bilden sich dann beim Schmelzen angeblich auch keine Luftblasen mehr.

W. Schwarz schmilzt Quarz und Kalk im elektrischen Ofen zusammen und preßt die glühende Masse in Formen zwecks Darst. „künstlichen Sandsteins“.[6]

1) Franz. Pat. Nr. 335677; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 253.

2) D. R. Pat. Nr. 153503.

3) Am. Pat. Nr. 761111; Elch. Ind. **2**. 290.

4) Das Patent wurde übertragen auf die General Electric Co. N. Y. El. Rev. **45**. 99.

5) Engl. Pat. Nr. 20879 von 1904; Franz. Pat. Nr. 343845; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1028.

6) Am. Pat. Nr. 760571 und 760651; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 662 und **1902**. 479; Engl. Pat. Nr. 18163 von 1901.

Tonerde.

Eine Beschreibung der Herst. des künstlichen Korunds durch die Norton Emery Wheel Co. an den Niagarafällen s.[1]

Ch. Hall erhielt die Franz. Pat. Nr. 318174 und 303046 auf sein in früheren Jahrbüchern beschriebenes Verfahren zur Darst. reiner Tonerde aus Bauxit.[2]

P. Girod[3] erhält reine Tonerde als Nebenprodukt bei der Darst. von Ferrochrom, indem er Bauxit als Flußmittel an Stelle von Kalk benutzt; der Bauxit wird völlig entwässert, Kieselsäure und Eisenoxyd reduziert (und was geschieht mit der Titansäure? Ref.).

E. Fahrig stellte Natriumaluminat elektrolytisch dar; nähere Angaben fehlen.[4]

Die Angabe von P. Rohland, daß Kieselsäure oder Tonerde durch Kohle allein nicht reduziert werde[5], mit den daran anschließenden Betrachtungen sind irrig. Es werden große Mengen von Silicium (ca. 98 % Si) seit längerer Zeit in Ferrosiliciumfabriken durch Reduktion von Quarz durch Kohle im elektrischen Ofen gewonnen, und auch die Gewinnung von Aluminum durch Reduktion von Tonerde ist nach dem im vorigen Jahrbuch[6] erwähnten Verfahren von E. Straub in kleinerem Maßstabe ausgeführt worden.

J. Windholz gewinnt eine dem Schmirgel ähnliche und feuerbeständige Substanz durch Zusammenschmelzen von Boracit, Quarz, Tonerde und Eisenoxyd in einem elektrischen Ofen.[7]

In Elch. Ind. **2.** 123 findet man ein Ref. über ein älteres Verfahren von J. L. Roberts zur Darst. von Tonerde aus Bauxit (Am. Pat. Nr. 683000) durch Elektrolyse einer aus dem Bauxit gewonnenen Natriumaluminatlsg. mittels Diaphragma. Tonerdehydrat soll sich im Anodenraum niederschlagen, und der Katholyt soll wieder von neuem verwandt werden.

Glas, Wasserglas.

Eine kurze Beschreibung des elektrischen Glasofens von Völker s. J. d'Electrolyse **1.** 4 (1904).[8]

1) L'Ind. Elch. **1904.** 82; J. d'Electrolyse **202.** 5 (1904).

2) J. d'Electrolyse **199.** 3 (1904); Ref. von M. Laur.

3) Soc. anon. électro-metallurgique; Franz. Pat. Nr. 341549; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 1098.

4) Chemikerz. **1904.** 174.

5) Ib. **1904.** 1091.

6) **10.** 637.

7) Engl. Pat. Nr. 8859 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 824.

8) S. auch Elch. Ind. **2.** 244 nach Lond. Elect. Eng. vom 15. April 1904.

Die St. Louis Plate Glass Co. erhielt das D. R. P. Nr. 150700 auf ihr im Jahrb. **10**. 597 beschriebenes Glaswalzverfahren.[1]

Die Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege W. Becker & Co. erhielt das D. R. P. Nr. 151657 auf ein Verfahren zur Herst. von Glas durch Schmelzen des Glassatzes mittels elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß der Glassatz mit Wasser, Wasserglaslsg. oder dergl. durchgeknetet, gepreßt und als ununterbrochenes Band bei den Elektroden vorbeigeführt wird.

G. H. Benjamin, elektrischer Gasschmelzofen.[2] Der Glassatz wird in einem geneigten Kanal durch Gasfeuer erhitzt und durch Lichtbögen geschmolzen. Die Schmelze gelangt dann in einen von oben geheizten Raffinationsraum, dessen Boden durch eine Schicht erkalteten Glases gegen Zerstörung geschützt ist. Die Konstruktion des Ofens soll es verhindern, daß feste Kohleteilchen sich dem Glase beimengen und es verunreinigen, während es der höchsten Temp. ausgesetzt ist.

Eine sehr lesenswerte und instruktive Abhandlung „über die beim Schmelzen von Glas mittels Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen“ publizierte J. Bronn.[3] Wir müssen uns leider versagen, diese grundlegende Arbeit zu besprechen und müssen auf das Original verweisen.

Derselbe erzeugt[4] Wasserglas nach einem Ref. der Chemikerz. **1904**. 306 folgendermaßen: Ein Gemisch aus Sand und Alkalikarbonaten oder -Sulfaten wird mit Kohle in einem elektrischen Wid-ofen erhitzt, beispielsweise werden zu Soda 3 % Kohlebriketts mit etwa 43 % C. hinzugegeben, um den Prozeß zu erleichtern. Bei Überschuß von Alkalisalz wird die Schmelze zu flüssig und fließt ab, ehe der Sand vollständig gelöst ist. Bei Anwendung von Sulfaten darf keine Kohle im Überschuß sein, und der Strom muß von solcher Intensität sein, daß eine normale Entw. von SO_2 erzielt wird, da andernfalls die Bildung von Sulfid erleichtert wird. Zusatz von Alkalichlorid verbilligt das Verfahren, wenn man Sulfate verwendet; in diesem Falle wird der Ofen vorteilhaft mit einem Gassammelapp. versehen, um die Säuredämpfe aufzufangen.

1) Electroch. Techn. **1904**. 68.

2) Am. Pat. Nr. 762270; Beschreibung und Abb. Elch. Ind. **2**. 283.

3) Elch. Z. **11**. 144 u. 167; Ref. Chem. Centr. **2**. 1439 u. 1772 (1904); Elch. Ind. **2**. 499.

4) Engl. Pat. Nr. 24237 von 1902.

An dieser Stelle sei auch auf desselben Verfassers Engl. Pat. Nr. 24236 von 1902 zur Gewinnung von Metallsulfiden, z. B. Na_2S, verwiesen. Die Rk. $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$ wird im Bogen- oder Wid-ofen ausgeführt. Bei zu starkem Strom wird S oder SO_2 frei. Die Ausgangsmaterialien werden nicht gepulvert, sondern grobkörnig gelassen, damit die Gase bequem entweichen können. Statt der neutralen Sulfate kann man auch die sauren Salze in Mischung mit dem entsprechenden Metallchlorid anwenden.[1]

An dieser Stelle sei noch eine ausgezeichnete Arbeit von F. Haber und H. Schwenke „über die elch. Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases" erwähnt. Es gelang den Vff. mit elch. Hilfsmitteln die Prüfung eines Glases zu einer technischen Schnellmethode zu gestalten, die auch der Nichtchemiker ausführen kann. Alles Nähere muß im Original eingesehen werden.[2]

Wie viele andere benutzt auch H. J. Hays Stromwärme zum Heizen von Glas während der Verarbeitung. Er betrachtet als wesentliche Neuerung seines Verfahrens die Anwendung eines Wid. zur Regulierung des Stromes. (!!)[3]

H. A. Kent[4] stellt Quarzglas durch elektrische oder Knallgasheizung oder durch beide in mit Magnesiaplatten belegten Tiegeln aus Iridium her.

Auf das im Jahrb. **10**. 598 erwähnte elektrische Glasschmelzverfahren von J. T. C. Kessmeier wurde das Am. Pat. Nr. 745863 erteilt. Aus diesem sei nachgetragen, daß das Glas in dem Heizrohr durch Lichtbögen zwischen Kohleelektroden flüssig gehalten wird; der Quadratmillimeter Elektrodenoberfläche soll mit 5 Amp. bei 300(?) Volt belastet werden.[5]

In Elettricista **13**. 89 (1904) und La rev. él. **2**. 310 (1904) findet man eine kurze Beschreibung der ehemaligen elektrischen Glashütte Matrei.

Die soc. annon. L'Industrie Verrière in Brüssel beschreibt in ihrem Engl. Pat. Nr. 5921 einen elektrischen Wid-ofen zur Glaserzeugung, in welchem Elektroden in die geschmolzene Glasmasse in verschiedener Höhe eintauchen, so daß nach Belieben Glasschichten verschiedener Dicke ein und derselben Stromdichte unterworfen werden können.[6]

1) Chemikerz. **1904**. 306.
2) Z. Elektroch. **10**. 143.
3) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 546; Engl. Pat. Nr. 4501 von 1904.
4) Engl. Pat. Nr. 23492 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 19.
5) Elch. Ind. **2**. 32. 6) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 550.

Dieselbe Firma benutzt Kohlengries oder -pulver oder ein geeignetes anderes ebenso geformtes Wid-material, welches sich naturgemäß bequem dimensionieren läßt, zu Heizzwecken zwischen festen oder beweglichen Elektroden (Kryptolmasse).[1]

W. A. Shenstone[2] schmilzt Quarzglas in Öfen mit Quarzwänden durch Lichtbögen zwischen Kohleelektroden unter Zuhilfenahme von Knallgasflammen aus Iridium- oder Quarzmundstücken, deren Hauptzweck ist, abfallende Elektrodenstücke zu verbrennen. Der Quarz soll mit Iridiumrohren geblasen werden.

Hydroschweflige Säure, Schwefelsäure, Überschwefelsäure.

Hydroschweflige Säure. Die Versuche zur Darst. hydroschwefligsaurer Salze von K. Elbs und K. Becker zur Prüfung der Angaben von A. R. Frank in seinen D. R.-Patt. Nr. 125207 und 139567 sind bereits S. 460ff. besprochen. Auch der Erwiderung von A. R. Frank auf jene Kritik ist daselbst Erwähnung getan.[3]

Schwefelsäure. B. G. Cobb teilte[4] Beobachtungen bei der Elektrolyse konz. Schwefelsäure mit. Er arbeitete mit Aluminiumelektroden, fand, daß zu Beginn der Elektrolyse der Wid. der Säure praktisch gleich 0 war, daß er aber schon nach einer halben Minute stark anstieg, „offenbar bildete der entw. Wasserstoff eine nicht leitende Schicht.“ Im Dunkeln sah man an der Anode lebhaftes Funkensprühen nnter der Fl. Tonerde, basisches Tonerdesulfat und Schwefel wurden abgeschieden. Minimale Wasserspuren und Salpetersäure verminderten, Zusatz von $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ erhöhte die Lichterscheinung. Pt- oder Ag-Elektroden gaben keine Funken, an Cu erschienen nach $2^1/_2$ Stunden blutrote Funken. — Ganz ähnliche Erscheinungen sind von allen denen schon lange beobachtet worden, die sich mit den bekannten Aluminium-Gleichrichtern und Kondensatoren beschäftigt haben. Vgl. hierzu ferner das D. R.-Pat. Nr. 86977 sowie E. Gehrcke, Jahrb. **10**. 445.

J. J. Griffin[5] ließ sich die zweifellos originelle Idee patentieren, verd. Schwefelsäure unter Verwendung von Calciumcarbidelektroden zu elektrolysieren. Er erwartet Wunderdinge von der Einwirkung der elektrolytisch erzeugten Produkte auf die Elektroden usw. usw.

---

1) Engl. Pat. Nr. 3912 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 666; vgl. Franz. Pat. Nr. 340846; ebenda 828, identisch mit Engl. Pat. Nr. 5094 von 1904.

2) Engl. Pat. Nr. 4031 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 253.

3) Z. Elch. **10**. 361 u. 450.

4) Chem. N. **90**. 26; Chem. Centr. **2**. 685 (1904).

5) Am. Pat. Nr. 757036; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 494; Elch. Ind. **2**. 205.

Das Verfahren zur Überführung des Bleiglanzschwefels in Schwefelsäure von P. G. Salom, welcher bei seinem im Jahrb. 9. 545 beschriebenen elektrolytischen Prozeß der Bleiglanzverarbeitung als Schwefelwasserstoff erscheint, wird im Am. Pat. Nr. 755245 mit einem App. ausgeführt, der dem a. a. O. erwähnten ganz ähnlich ist. Der H_2S wird zu SO_2 verbrannt, diese in Wasser aufgefangen und die Lsg. von oben nach unten durch einen Elektrolyseur geschickt, welcher dem bekannten Triebelhorn-Akk. durchaus analog ist.[1]

Überschwefelsäure. G. J. Petrenko fand, daß die Ausbeute an Überschwefelsäure bei der Elektrolyse von Schwefelsäure vom Zustand der Platinanode abhängt. Er nimmt an, daß sie sich oxydiert und dann die Überschwefelsäure katalytisch zersetzt. HCl erhöht die Ausbeute fast um das Doppelte. Iridiumanoden ergeben eine bedeutend geringere Ausbeute als Platinanoden, weil sich nach des Vf. Angabe die Iridiumanoden leichter lösen als die Platinanoden.[2]

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik stellt Mangansuperoxydsulfat dar, indem sie eine Lsg. von Mangansulfat in Schwefelsäure bei etwa 60° elektrolysiert. Die Elektroden können aus Blei bestehen, doch kann man Mangan- oder Ferromangananoden anwenden, in welchem Falle es überflüssig ist, vor der Elektrolyse Mangansulfat im Elektrolyten zu lösen. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man eine heiße, schwefelsaure Lsg. mit Bleisuperoxyd behandelt. Man kann auch eine Mischung von $KMnO_4$ und Na_2SO_3 mit 70proz. Schwefelsäure behandeln, oder eine Mischung von $MnSO_4$ mit $KMnO_4$ in heiße 55proz. Schwefelsäure eintragen. Beim Erkalten scheidet sich das schwarze Manganperoxydsulfat aus.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg und Erich Müller in Dresden erhielten das D. R.-Pat. Nr. 155805 auf ein Verfahren zur Darst. von Persulfaten durch Elektrolyse von Lsgg. der entsprechenden Sulfate, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Fluorverbb. zugesetzt werden. Es wird ohne Diaphragma gearbeitet, und alle die Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Darst. des Ammoniumpersulfates ohne Diaphragma nach Müller und Friedberger beobachtet werden müssen, erübrigen sich. Das Kaliumpersulfat fällt während der Elektrolyse in tadellos reinem Zustande aus. Die Anoden erhalten ein bemerkenswert glattes Aussehen, welches vermutlich einer Art Schutzwirkung

1) Abb. u. Beschr. Elch. Ind. **2.** 151; vgl. J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 442; Elch. Techn. **1904.** 74; s. a. Jacobs, Jahrb. **9.** 471.

2) Chemikerz. **1904.** 992.

des Fluorzusatzes zu verdanken ist. Ein Verbrauch an Fluoriden findet naturgemäß nicht statt.[1]

Perkarbonate.

P. Lami beschrieb kurz die elektrolytische Darst. des Kaliumsalzes, welches oft von Bikarbonat verunreinigt ist, sowie dessen Eigenschaften. Er bestimmte es aus dem aus ihm entw. H_2O_2.[2]

In Elch. Ind. 2. 44 ist das ältere Am. Pat. Nr. 579317 von 1897 von E. J. Constamm und A. v. Hansen zur Gewinnung von Perkarbonaten kurz besprochen.[3]

Verschiedene Salze.

Natriumsalze. E. A. Campagne[4], elektrolytisches Verfahren zur Darst. von Metallsalzen zur Regenerierung elektrolytischer Bäder. Der Vf. benutzt Anoden aus dem betreffenden Metall oder einer Legierung und Eisenblechkathoden in halbgesättigter Glaubersalzlsg. Der Anolyt und der Katholyt reagieren unter Bildung von Metallhydroxyd und Regenerierung von Glaubersalz aufeinander. Die Hydroxyde sollen durch geeignete Behandlung auf Metallsalze weiter verarbeitet werden. Wenn ein verunreinigtes Metall als Anode benutzt wird, um es dann auf der Kathode in reinem Zustande zu erhalten, soll man, um eine Verarmung an Metallsalz im Bade zu verhüten, genügende Mengen des Salzes selber dem Bade zusetzen. Bei Verwendung von Antimon und Wismut als Anode muß man, um das Sauerwerden des Bades zu verhüten, ihm die Hydroxyde oder basischen Karbonate des Metalles zuführen.[5]

Das Verfahren von Pallas zur Fabrikation von Ätznatron und Kohlensäure durch Elektrolyse von Natriumsulfatlsg. mit Diaphragma besteht darin[6], daß man den Schwefelsäure führenden Anolyten außerhalb des Elektrolyseurs kontinuierlich mit Marmor neutralisiert. Der Katholyt, eine mit Ätznatron beladene Glaubersalzlsg., wird heraus-

---

1) Chem. Centr. 2. 1524 (1904); Chemikerz. **1904**. 1074.

2) Chem. Centr. 2. 13 (1904).

3) Ebenda ein Auszug aus dem Am. Pat. Nr. 541597 von J. D. Darling: Elektrolyse geschmolzenen Natronsalpeters zwecks Darst. von Salpetersäure und Natriumoxyd und des Am. Pat. Nr. 541598 desselben Vf. zur Darst. von Natriumsulfat aus Bisulfatlsgg.

4) Franz. Pat. Nr. 335972; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 258.

5) Vgl. Jahrb. 8. D. R.-Pat. Nr. 112341 und Am. Pat. Nr. 748609, F. F. Hunt, Chemikerz. **1904**. 88.

6) Jahrb. **10**. 605; Ind. élch. **1903**. 83; Chemikerz. **1904**. Rep. 31.

gezogen und eingedampft, sobald sein Titer 12 bis 14° Descroizilles beträgt. Bei 4 Volt und 10 Amp. pro qdm Anodenfläche soll man eine Ausbeute von 85 % der theoretischen erhalten.

Das Verfahren der Soc. des Prod. Chim. ist mit dem eben genannten fast identisch.[1]

Nach L. Cheesman[2] werden natürliche Phosphate, z. B. Apatit, Koprolithe usw., so aufgeschlossen, daß man sie in Bisulfatlsg. suspendiert und die Lsg. mit Platinelektroden elektrolysiert. Das Resultat ist „ein Rückstand von ein- und zweibasischen Phosphaten und anderen Verbb.“ Die vom Erfinder vorgeschlagene Weiterverarbeitung des Elektrolyten entspricht dieser genialen Idee.

W. Palmaer erhielt jetzt auch das D. R.-Pat. Nr. 146060 auf sein Verfahren zur Herst. eines Düngemittels aus Mineralphosphaten.[3] Die Phosphate werden in Anodennähe eines mit Alkalichlorat- oder Perchloratlsg. beschickten Elektrolyseurs gebracht. Die anodisch gebildete Säure löst das Phosphat, die Lsg. wird in Kathodennähe jedoch durch das hier gebildete Alkali als voluminöses Tricalciumphosphat gefällt. Es enthält 45 % Phosphorsäure. Es empfiehlt sich ein sehr poröses Diaphragma anzuwenden, welches zwar die Lsg. durchläßt, nicht aber das niedergeschlagene Sulfat, um zu verhindern, daß dieses wieder mit dem sauren Anolyten in Berührung kommt. Als Elektrolyt können 10- bis 30proz. Lsgg. von $NaClO_3$ oder $NaClO_4$, in welch letzteres das erstere bei der Elektrolyse allmählich übergeht, mit Vorteil verwandt werden, da die Kalksalze dieser Säuren sehr llsl. sind. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HClO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,Ca(ClO_4)_2,$$
$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,Ca(ClO_4)_2 + 4\,NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaClO_4 + 4\,H_2O.$$

Das so erhaltene Tricalciumphosphat ist bei gewöhnlicher Temp. oder bis zu 100° getrocknet, leicht zitratlsl.

Magnesiasalze. F. Hinz stellt Magnesium- und Zinksuperoxyd elektrolytisch dar, indem er H_2O_2 in Kathodennähe bringt. Als

1) Franz. Pat. Nr. 332510; Chemikerz. **1904**. 88, bereits im Jahrb. **10**. 605 erwähnt.

2) Am. Pat. Nr. 690048; Elch. Ind. **2**. 124.

3) Vgl. Jahrb. **9**. 472; Chem. Centr. **1**. 232 (1904); Z. Elch. **10**. 407. Sehr ausführliches Ref. über die Arbeitsweise, die Resultate des Verfahrens und die von H. Söderbaum geprüften Düngewerte s. Elch. Ind. **2**. 471. Hiernach erzeugt Palmaer mit einem elektrischen PS.-Jahr 1,73 t Dicalciumphosphat mit 36 % lsl. Phosphorsäure oder 1,95 t mit 32 %. Am. Pat. Nr. 748523; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 124; vgl. ebenda **1902**. 1189; Am. Pat. Nr. 707886.

Elektrolyt dient eine Lsg. von $MgCl_2$ bezw. $ZnCl_2$, als Anode Platin oder Kohle usw., als Kathode Platin, Zinn usw. Selbstverständlich muß ein Diaphragma verwandt werden. Etwaige freie Säure im Katholyten wird durch das entsprechende Hydroxyd neutralisiert. Bei der Darst. von $Mg(OH)_4$ arbeitet man mit 6 bis 7 Volt, bei $Zn(OH)_4$ mit nicht mehr als 2 bis 3 Volt, da sonst Zn abgeschieden wird. Die Superoxyde lösen sich leicht selbst von den Kathoden ab und können dann gesammelt und getrocknet werden, wobei besondere Vorsicht nötig ist, da sie sich schon in Berührung mit dem Elektrolyten und während des Trocknens leicht zersetzen. Der Vorgang der Bildung ist vermutlich folgender:

$$Mg(Zn) + H_2O_2 + 2\,H_2O = Mg{<}{(OH)_2 \atop (OH)_2}\left(Zn{<}{(OH)_2 \atop (OH)_2}\right) + 2\,H.^1$$

Kupfersalze. A. Brochet fand bei Einwirkung von Cu auf $HClO_3$ und $Cu(ClO_3)_2$ mit und ohne Elektrolyse, daß Kupferanoden als Cuprosalz gelöst werden und daß das letztere nachträglich oxydiert wird.[2]

H. M. Granier, Verfahren zur Darst. von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse. Elektrolyt: Kochsalzlsg. Diaphragma. Der Anolyt ist mit Cu_2Cl_2 gesättigt. Anode Cu oder Cu-Legierung. An der Kathode bildet sich NaOH, an der Anode fällt Cu_2Cl_2 aus, welches mittels H_2SO_4 in $CuSO_4$ und HCl übergeführt wird. Als Kathode dient Eisen. Wesentlich ist die Bildung von reinem $CuCl_2$, welches in demselben Maße gebildet und ausgeschieden, wie das Cu anodisch gelöst wird, und daß das gewonnene NaOH frei von Hypochlorit und Chlorat ist.[3]

E. Lombard fabriziert Kupfersulfat, insbesondere für Verkupferungsbäder, indem er Kupfer anodisch in verdünnter Schwefelsäure in Lsg. bringt, während die Kathode durch ein Doppeldiaphragma vom Anodenraum getrennt in die Lsg. eines anderen Metallsulfates taucht; dadurch wird die kathodische Absch. von Kupfer vermieden. Um die Diffusion von Kupfersalz in den Katholyten zu

---

1) D. R.-Pat. Nr. 151129; Franz. Pat. Nr. 337285; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 549; Am. Pat. Nr. 759887; Elch. Ind. **2**. 240; Chemikerz. **1904**. 552; nach O. Ruff und C. Geisel hat das aus NaO_2 und $Mg(OH)_2$ dargestellte Superoxyd wechselnden Superoxydgehalt (Ber. **37**. 3683).

2) C. r. **138**. 200; Chem. Centr. **1**. 631, 1133 (1904).

3) D. R.-Pat. Nr. 156354; Franz. Pat. Nr. 330369 (Jahrb. **10**. 605); Engl. Pat. Nr. 4487 von 1904; Chemikerz. **1904**. 576; Ind. Elch. **1904**. 38.

vermeiden, wird der zwischen den beiden Diaphragmen verbleibende Raum mit Schwefelsäure von 43° B. gefüllt.[1]

Ein Auszug aus dem Am. Pat. Nr. 679985 von H. Palas und F. Cotta zur Darst. von Kupfersulfat neben Ätznatron s.[2]

Blei- und Zinksalze. C. F. Carrier teilte seine Beobachtungen bei der elektrolytischen Darst. von Bleiweiß mit[3] und greift dabei auf die bekannten Resultate von Le Blanc und Bindschädler und Isenburg[4] zurück. Der Vf. prüfte die Angaben des Am. Pat. Nr. 644779 von Richard und Roepper. Die Vorschrift lautet auf Elektrolyse einer 5proz. Lsg. einer Mischung von 1 Teil Na_2SO_3 und 40 Teilen CH_3COONa bei Ggw. von etwas Nitrat und einer Stromdichte von 100 bis 200 Amp./qm. Die Essigsäure wird an der Anode zur Kohlensäurelieferung herangezogen, während die nötige Menge Bleihydroxyd durch die Wirkung des Sulfites entstehen soll. — Carrier erhielt mit Cu-Kathoden eine Reduktion der Spannung. Eine Stromdichte von 100 Amp./qm und darüber veranlaßte unregelmäßige Lsg. der Anoden. Um eine reichliche Absch. von Blei auf der Kathode zu verhindern, mußten stets genügend CO_3-Ionen vorhanden sein, so daß ein Zusatz von Soda zum Elektrolyten unerläßlich erscheint. Die anodische Lsg. des Bleies wird bei Ggw. von Nitraten in der Acetatlsg. mehr beschleunigt als durch Chlorate allein. Die Tendenz zur kathodischen Absch. von Blei nimmt mit fortschreitender Verd. des Elektrolyten ab. Um ein geeignetes Bleiweiß von konstanten Eigenschaften zu erhalten, ist eine genaue Kontrolle und Konst. des CO_2-Gehaltes notwendig.

A. Hollard untersuchte den Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Anode auf die Zus. des auf ihr elektrolytisch abgeschiedenen PbO_2. Er hatte[5] gefunden, daß das aus Bleilsgg. anodisch abgeschiedene PbO_2 weniger als 86,6 % PbO_2 enthält, also mehr Sauerstoff als theoretisch. Bei Benutzung einer platinierten Platinanode schwankt der Bleigehalt zwischen 74 und 86 %, je nach der Konz. der Bleisalzlsg. Es zeigte sich nun, daß an einer matten Platinanode der Bleigehalt des PbO_2 stets unabhängig von der Konz. 85,3 % beträgt; die Elektroanalyse des Pb ist also unter diesen Umständen quantitativ, nur muß man mit 85,3 und nicht mit dem Wert für PbO_2 rechnen.[6]

1) Franz. Pat. Nr. 334799; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 120.

2) Elch. Ind. **2**. 80; Jahrb. 8. 446.

3) Trans. Elch. Soc. **5**. 229; Elch. Ind. **2**. 187.

4) Jahrb. **10**. 608. 5) Ib. **10**. 606.

6) C. r. **138**. 142; Bull. Soc. Chim. (3) **31**. 239; Z. Elch. **10**. 229, 291; Chemikerz. **1904**. 125.

J. B. C. Kershaw ref. über die Versuchsanlage Luckows.[1]

Zu dem Ref. im Jahrb. **10.** 609[2] über die Blei- und Zinkweißdarst. nach Oettli sei nachgetragen, daß er das Bleiweiß nach der Elektrolyse einer nochmaligen Einwirkung von Kohlensäure aussetzt.[3] Um zu vermeiden, daß sich an der Anode ein Ansatz von $Pb(OH)_2$ bildet, wechselt man öfters die Stromrichtung. Selbstverständlich muß das angewandte Blei sehr rein sein, besonders ein Cu-Gehalt ist schädlich.[4] — Zinkweiß wird in 60° warmer Natriumsulfatlsg. bei 2,5 Volt und 10 Amp./qdm dargestellt. Eine Amp.-Stunde liefert 3,0 g $ZnSO_4$, also entsprechend 1,5 g Zinkweiß. Um also 1 t Zinkweiß in 24 Std. herzustellen, braucht man 96 elektrische PS.[5]

F. Peters setzte seine Untersuchungen über die Oxydation von Blei in verschiedenen Salzlsgg. fort. Er hat bisher 66 Lsgg. untersucht.[6]

H. Sjögern baute einen App. zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen aus den entsprechenden als Anode dienenden Metallen zum Zwecke, das primäre Rk-produkt der weiteren Einwirkung der Elektrolyse zu entziehen und so den Eintritt sekundärer Rkk. zu vermeiden. In die Seiten eines Kastens sind senkrechte nicht bis zum Boden reichende Glaswände eingesetzt. Die hierdurch entstehenden Abteilungen, sogenannte Halbzellen, verhindern die Zirkulation des bei der Elektrolyse gebildeten Salzes und damit das Eintreten unerwünschter sekundärer Rkk. an den Kathoden. Letztere sind genau über den Scheidewänden zwischen den etwas in die Halbzellen hineinragenden Anoden angeordnet. Um mit diesem App. $Pb(OH)_2$ zu erzeugen, wird mit Pb-Elektroden bei 0,6 bis 1 Amp./qdm in 15% Natriumacetatlsg. gearbeitet. Das primär gebildete Bleiacetat setzt sich zum Teil mit dem Katholyten um, teils

1) Elch. Techn. **1904.** 31; vgl. Jahrb. **10.** 609.

2) Identisch mit Engl. Pat. Nr. 12713 von 1903 und Am. Pat. Nr. 771024; Elch. Ind. **2.** 465.

3) Chemikerz. **1904.** 216.

4) Elch. Techn. **1904.** 44; das Engl. Pat. Nr. 12719 desselben Vf. und der Soc. Suisse per la fabrication él. du blanc de plomb zur Darst. von Zinkweiß ist identisch mit dem Franz. Pat. Nr. 328491 und dem Am. Pat. Nr. 771025 (Elch. Ind. **2.** 465) desselben Vf.; s. Jahrb. **10.** 609; Näheres Ind. Elch. **1904.** 9, 20.

5) Die Bemerkung in Ind. Elch., der Prozeß biete deswegen keine Vorteile, weil es sehr leicht sei, Zinkweiß durch Verbrennen von Zink oder Zinkdämpfen zu gewinnen, ist falsch; im Gegenteil ist die Erzeugung eines tadellosen Produktes äußerst schwierig und direkt aus Mineralien vermutlich nicht ausführbar, daher auch der außerordentlich hohe Preis des Produktes. Vgl. auch W. Ramsay, Ellershausen und R. W. Western, Elch. Ind. **2.** 121.

6) Centr. Akk. **5.** 1, 13, 26, 38.

sinkt es an der Anode zu Boden in die Halbzellen, deren Scheidewände verhindern, daß es wieder nach oben zwischen die Elektroden kommt. Läßt man oben langsam frische Elektrolyten zu- und unten die Lsg. ablaufen, so werden auch die unteren Teile genügend alkalisch und die Ausfällung des $Pb(OH)_2$ vollständig. Der Katholyt verbreitet sich zwar rascher als der Anolyt in der Lsg., hat aber die Neigung mit den Wasserstoffblasen nach oben zu steigen. Auf diese Weise wird die Bildung des lästigen Bleischwammes auf den Kathoden vermieden, da der Anolyt mit der Kathode überhaupt nicht mehr in Berührung kommt.[1]

Über die Darst. von $PbCl_2$, $AgCl$ und Hg_2Cl_2 nach dem älteren Am. Pat. Nr. 466720 des S. C. C. Currie s. Elch. Ind. **2**. 44.

C. J. Barbier[2] gewinnt ZnO, indem er Kohle- und Zinkplatten abwechselnd nebeneinander in reinem Wasser aufhängt und erstere mit dem positiven, letztere mit dem negativen Pol verbindet; vom Zink fällt kontinuierlich ein Regen von Zinkoxyd zu Boden. — Die Idee scheint dem Ref. neu und originell zu sein; ob die geringe Leitf. des (natürlich immer schwach verunreinigten) Wassers genügt, um soviel Strom hindurchzulassen, daß man nicht zu technisch unbrauchbar großen Appp-dimensionen kommt, muß die Erfahrung lehren.

J. B. und A. Candau[3] gewinnen $NaOH$ und Lithopone folgendermaßen: Glaubersalzlsg. wird mit Diaphragma und Zinkanoden elektrolysiert. Der Anolyt wird mit BaS behandelt, wobei Lithopone ausfällt, der Katholyt enthält $NaOH$. Statt Na_2SO_4 kann $NaCl$ verwandt werden; in diesem Falle muß der Anolyt vor der Fällung mit Na_2SO_4 vermengt werden. — Im Franz. Pat. Nr. 338322[4] beschreiben dieselben Erfinder die gleichzeitige Darst. von ZnS und $Ba(OH)_2$ unter gleichzeitiger Regenerierung des lsl. Zinksalzes. BaS wird mit $ZnCl_2$ zu $BaCl_2$ und ZnS umgesetzt. Die filtrierte $BaCl_2$-Lsg. wird mit Zinkanoden zwecks Bildung von $ZnCl_2$ und $Ba(OH)_2$ elektrolysiert.

B. H. Twithe erzeugt Zinkdampf aus Zink unter einem Lichtbogen, bläst Luft ein und treibt den gebildeten Zinkweißstaub in eine Vorlage, aus welcher die Luft durch ein feines Sieb entweicht, welches das ZnO zurückhält.[5]

Titansalze. C. Dreher erhielt das Am. Pat. Nr. 760319 und das D. R.-Pat. Nr. 149577 auf seine Titansäure — Milchsäuresalze.[6] Das Engl. Pat. Nr. 1835 von 1903 zur Gewinnung reiner Titansäure ist

1) D. R.-Pat. Nr. 152227; Chem. Centr. **2**. 574 (1904).
2) Franz. Pat. Nr. 338977; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1034.
3) Franz. Pat. Nr. 341827; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 904.
4) Ebenda 606. 5) Elch. Techn. **1904**. 123.

identisch mit dem früher[1] erwähnten Franz. Pat. Nr. 328855. Vgl. auch Chemikerz. **1904**. 552. Das D. R.-Pat. Nr. 152257 desselben Vf. gibt folgendes Beispiel: Man löst den 70% Fe_2O_3 und 20% TiO_2 enthaltenden Rückstand der Bauxitverarbeitung durch Digerieren von etwa 100 Teilen H_2SO_4, 300 Teilen $NaHSO_4$ und 1000 Teilen Wasser, filtriert und benutzt die Lsg. als Katholyt, verd. H_2SO_4 als Anolyt unter Verwendung von Bleielektroden. Die zuerst schwach grüne Lsg. wird allmählich blau, worauf man 90% der zur völligen Neutralisierung erforderlichen Quantität Soda hinzufügt. Hierdurch wird alles Titan rein gefällt. Der bläuliche Niederschlag wird mit Wasser und etwas Bisulfit zur Vermeidung der Oxydation ausgewaschen. Er wird an der Luft zu rein weißem $Ti(OH)_4$.[2]

Das Engl. Pat. Nr. 15700 von 1903 der Farbwerke Höchst ist identisch mit dem im Jahrb. **10**. 612 beschriebenen Am. Pat. Nr. 742797 und mit dem Franz. Pat. Nr. 338934.[3]

Über die Wirkung der Benetzung der Anode bei Erzeugung von NO_2 aus Luft im Lichtbogen s. Lepel, Ber. **37**. 712.

Das Am. Pat. Nr. 758710 von H. Spence zur elektrischen Erzeugung von Titanoxydulnatriumsulfat ist identisch mit dem im Jahrb. **10**. 612 angeführten Franz. Pat. Nr. 324205[4] und mit dem D. R.-Pat. Nr. 149602: Eine schwefelsaure Lsg. von Titansulfat, welcher vor oder nach der Elektrolyse Natriumsulfat zugesetzt wird, wird (Diaphragma) als Katholyt reduziert. Beim Eindampfen erhält man die neue Verb. $Ti_2Na_2(SO_4) + 5\,H_2O$. Man verwendet Bleielektroden Das neue Salz ist ein kräftiges Reduktionsmittel und dient zur Herst vor Ätzeffekten aufgefärbter Baumwollstückware und für andere Zwecke.

Derselbe gewinnt Titansesquichlorid in in Wasser llsl. fester Form, indem er eine 25% $TiCl_4$ enthaltende Lsg. kathodisch reduziert, während der Anodenraum mit verd. HCl- oder $TiCl_4$-Lsg. beschickt wird. $J = 200$ Amp./qm, $V = 3$ bis 4 Volt. Während der Reduktion erwärmt sich das Bad etwas. Entgegen der allgemeinen Annahme, daß $TiCl_3$-Lsgg. nicht unzersetzt eingedampft werden können, hat sich gszeigt, daß der Katholyt ohne Gefahr im Vakuum konz. werden kann. Die bei Beginn der Konz. eintretende leichte Trübung ist auf die Zers. geringer Mengen noch vorhandenen $TiCl_4$ zurückzuführen. Wird so weit eingedampft, bis die Lsg. ein spez. Gew. von etwa 1,5 bei 65 bis 70° besitzt, so kristallisiert beim Abkühlen

1) Vgl. Jahrb. **10**. 612.
2) Vgl. noch Engl. Pat. Nr. 27597 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 71.
3) Chemikerz. **1904**. 1111.
4) Elch. Ind. **2**. 239.

ein großer Teil als $TiCl_3 + 6H_2O$ aus; beim weiteren Eindampfen erstarrt beim Abkühlen das Produkt zu einem festen Kuchen.[1]

Zinnverbindungen. F. F. Hunt[2] elektrolysiert Kochsalzlsg. mittels Zinnelektroden und wechselt dabei die Stromrichtung öfters. Dabei reagiert das zuerst entstandene Chlorzinn mit dem später an derselben Stelle gebildeten Ätznatron unter Bildung von Zinnhydroxyd. Das gleiche Verfahren soll auch auf andere Metalle angewandt werden. Identisch mit Franz. Pat. Nr. 338156 und Engl. Pat. Nr. 28400 von 1903.

Chromverbindungen. A. E. Gibbs, Elektrolytische Darst. von Bichromaten und Chloraten. Statt Chlor in die Lsg. eines Chromates einzuleiten, elektrolysiert der Vf. die gemischten Lsgg. eines Alkalichromates und eines Alkalichlorides; die Produkte werden voneinander und vom unveränderten Chlorid durch fraktionierte Kristallisation getrennt.[3]

Das Franz. Pat. Nr. 334685 der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron betrifft die Überführung von Chromaten in Bichromate unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkali. Eine gesättigte Chromatlsg. wird mit Blei- oder Platinanoden und einer Chromat nicht reduzierenden Kathode unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert. Im Anolyten geht alles Chromat in Bichromat über. Der Kathodenraum ist so bemessen, daß (nach vollständiger Oxydation allen Chromates) der Katholyt 10 % Alkali enthält.[4]

Das Am. Pat. Nr. 743668 derselben Firma und ihrer Chemiker R. Suchy und H. Specketer entspricht derselben D. R.-Pat. Nr. 143251.[5] Nachgetragen sei: Zur Aufschließung nimmt man 200 kg Chromeisenerz und etwa das Doppelte derjenigen Schwefelsäuremenge, welche zur Salzbildung mit den Basen des Erzes notwendig wäre. Dann wird Chromsäure im Überschuß über die zur Oxydation des Eisenoxyduls erforderliche Menge hinzugefügt und

1) D. R.-Pat. Nr. 154542; vgl. hierzu die Bemerkungen des Ref. im Jahrb. **10.** 611; Z. angew. Chem. **1904.** 996; derselbe Vf. benutzt Titanverbb. zum Feuersichermachen von Baumwollgeweben; ebenda 1124. Zur Kenntnis des Ti_2Cl_6 vgl. auch A. Stähler, Ber. **37.** 4405, 4411.

2) Am. Pat. Nr. 748609; Chemikerz. **1904.** 88; vgl. hierzu Elch. Ind. **2.** 112, 160.

3) Franz. Pat. Nr. 341223; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 866.

4) J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 119, identisch mit Engl. Pat. Nr. 17587 von 1903. Das Franz. Pat. Nr. 334712, ebenda 116, identisch mit Engl. Pat. Nr. 17589 von 1903 und mit D. R.-Pat. Nr. 151132 (Chem. Centr. **1.** 1306 [1904]), beschäftigt sich mit einem rein chem. Verfahren zur Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat.

5) Jahrb. **10.** 615.

die Mischung auf 120 bis 150° erhitzt. Die überschüssige Schwefelsäure bildet aus dem Chromsulfat Chromschwefelsäure, $Cr_2(SO_4)_3H_2SO_4$; das Eisen wird bei 150° als weißes Eisensulfat niedergeschlagen und durch Filtration getrennt. An Stelle der beschriebenen rein chem. Oxydation soll nun die a. a. O. erwähnte elektrolytische benutzt werden.

In Elch. Ind. **2.** 44 ist ein Auszug aus dem Am. Pat. Nr. 630612 für das bekannte Verfahren von M. Le Blanc und H. Reisenegger zur elektrischen Darst. von Chromsäure zu finden.

Vanadin- und Wolframverbindungen. A. Bültemann stellte elektrolytisch dreiwertige Vanadiumsalze dar. Wir verweisen auf das Original.[1]

E. Schäfer studierte die Elektrolyse wäss. Lsgg. von Alkaliwolframat.[2] Wir verweisen auf das Ref. Z. Elch. **10.** 225.

Cyanide usw. Bezüglich der elektrolytischen Darst. von Platincyaniden durch Wechselstromelektrolyse mittels Platinelektroden in Cyanidlsgg. von A. Brochet und J. Petit verweisen wir auf das Ref. Z. Elch. **10.** 557.

Dieselben untersuchten den Einfluß der Natur der Anode auf die elektrolytische Oxydation des Kaliumferrocyanids.[3]

Dieselben zeigten die elektrolytische Darst. von Baryumplatincyanür mittels Wechselstromelektrolyse.[4]

H. von Hayek untersuchte die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide. Um möglichst rasche und vollständige Oxydation von gelbem Blutlaugensalz zu rotem zu erreichen, muß der Anodenraum doppelt so groß als der Kathodenraum sein (um vorzeitigen Mangel an gelbem Salz zu verhindern), der Anolyt alkalisch erhalten und eine rotierende Anode von großer Oberfläche verwandt werden. Über die Einzelheiten der sehr interessanten Abhandlung s.[5]

E. Paternò und E. Pannain berichteten über die elektrolytische Darst. von Kaliumcyanat aus Cyanid. Konz.: 4 bis 6 g/Mol auf 1 l, neben 1 g/Mol KOH. $V = 4{,}6$ Volt, $J = 1$ bis 4 Amp./qdm; bewegte Anode; 80 % Ausbeute.[6]

Metallpulver. Die Tin Electro-Smelting Co. erhielt ein D. R.-Pat. Nr. 146610 auf die elektrische Darst. von Zinnpulver. Man läßt geschmolzenes Zinn in dünnem Strahle abfließen und schickt

1) Z. Elch. **10.** 141. 2) Z. anorg. Chem. **38.** 142.
3) C. r. **139.** 855; Chemikerz. **1904.** 1211.
4) Z. Elch. **10.** 922.
5) Z. anorg. Chem. **39.** 240; Chem. Centr. **1.** 1255 (1904).
6) Chemikerz. **1904.** 820.

durch den Strahl einen starken elektrischen Strom, wobei er unter Funkenbildung unterbrochen wird, welche die Zerstäubung des Metalles bewirkt. Um den Strahl mechanisch zu unterbrechen, kann man die Ausflußöffnung durch einen Stopfen periodisch schließen, oder rotierende Stäbe durch den Fl-strahl rasch hindurchbewegen.[1]

Carbide.

Calciumcarbid.

A. Allgemeines.

Ref. verweist bezüglich der Kürze der folgenden Darst. auf die im Jahrb. **10**. 616 gemachten Bemerkungen. Interessenten werden sich zweckmäßig in der „Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation", „Acetylen in Wissenschaft und Industrie" und in den französischen Fachschriften „Journal d'Électrolyse" und „L'Acetylène" orientieren können. — Von sonstiger Literatur sei nochmals auf das bereits a. a. O. erwähnte große „Handbuch der Acetylenindustrie" verwiesen, welches vom Ref. in der Z. Elch. **10**. 617 besprochen wurde.

Im Mon. scient. **18**. 401 wird aus Anlaß einer Prioritätsreklamation Moissans wegen der Carbiddarst. ein Rückblick über die ersten Veröffentlichungen Moissans, Willsons u. a. gegeben.

„Die Calciumcarbidindustrie, eine kommerzielle Studie"[2] lautet der Titel einer umfangreichen Arbeit von P. Wangemann. Behandelt wird: Die Technik der Carbidind., — die Kraftverhältnisse, — die Arbeitsverhältnisse, — die Rohmaterialien, — Selbstkosten, — der Vertrieb des Carbides, — die Produktion (das Bullier-Patent, die wirtschaftlichen Einflüsse, die Gründung der Carbidfabriken, die finanzielle Entw. der Carbidwerke, die Beteiligung des deutschen Geldes im Auslande), — der Konsum und der Markt, — die Zeit des Carbidmangels, — das erste Syndikat und seine Herrschaft, — die Entw. des Marktes zur Zeit des zweiten Syndikates, — die Aussichten für die Industrie. Die Arbeit umfaßt die Zeit bis Ende 1903. Sie ist mit großem Fleiße ausgeführt und enthält eine ganze Menge statistischen Materials. Da der Vf. nicht selbst Carbidtechniker ist und auch seine Informationen über den Carbidhandel nicht aus eigener Tätigkeit auf diesem Gebiete herrühren, so bedürfen seine Angaben naturgemäß mehrfacher Richtigstellung. Wir können hier

---

1) Vgl. Jahrb. **9**. 475.

2) Chem. Ind. **1904**. 234, 275, 314; Chem. Centr. **1**. 372 (1904); Z. Elch. **10**. 683.

aber nicht daran denken, uns mit Korrekturen zu befassen. Das bekannte Klagelied von der Schwierigkeit, sich zuverlässige Angaben über die Produktionsverhältnisse und den Konsum verschaffen zu können, kehrt auch beim Vf. wieder: „Es ist sehr zu bedauern, daß über dies sehr wichtige und lehrreiche Kapitel der Selbstkosten außerordentlich schwer detaillierte Angaben, wenigstens aus der letzten Zeit zu erhalten sind. Dazu kommt noch, daß dies wenige Material lückenhaft ist oder wenigstens wegen der Verschiedenheit der Zusammenfassung selten direkte Vergleiche zuläßt." Der Vf. spricht dem gelösten Acetylen große Aussichten zu, „das tatsächlich berufen zu sein scheint, dem Petroleum Konkurrenz zu machen, sowohl in bezug auf Einfachheit der Bedienung, als auch betreffs Leuchtkraft und Billigkeit." — Das ist natürlich irrig. Was kann es wohl Einfacheres und Billigeres geben, als die Gaserzeugung durch Einwerfen eines überall billig erhältlichen, ungefährlichen Körpers in Wasser? Wieviel Mal haben sich alle anderen Methoden der Acetylenaufspeicherung schon als unbrauchbar erwiesen und wie oft wird sich der gleiche Vorgang noch wiederholen! Derartige Vorschläge gehen immer wieder von Stellen aus, die über die Bedürfnisse der Praxis nicht genügend informiert sind und vor allem nicht gewohnt sind, Rentabilitätsberechnungen aufzustellen. Die Carbidind. bedarf wirklich auf dem Wege ihrer Entw. keiner anderen Triebkräfte, als derer, die ihr von Beginn an durch die Rk-fähigkeit des Carbides mit Wasser und später durch die Erkenntnis gegeben wurden, daß das Calciumcyanamid aus Carbid und Stickstoff billig genug gewonnen werden könne, um ihm die Konkurrenz mit anderem Stickstoffdünger zu ermöglichen. Weshalb Aussichten konstruieren, wenn sie durch den bisherigen Gang der Entw. dieser Ind. als überflüssig ausgeschaltet werden dürfen?

Über eine neuerliche Entscheidung der französischen Gerichte zwischen Acheson und Bullier, die Carbidbildung im allgemeinen und die Carborundumbildung im besonderen betreffend, s. J. d'Électrolyse **192**. 13 (1904), **193**. 11; Mon. scient. **18**. 401. — In Lond. El. Rev. **55**. 493 steht eine Beschreibung einer irischen, in Limerick befindlichen, Carbidfabrik, welche mit Bastik-Öfen betrieben wird. Über die neue Fabrik in Clavaux der Comp. Univ. d'Acetyl. s. J. d'Électrolyse **4**. 7 u. **5**. 19 (1904). — Ein- und Ausfuhr von Calciumcarbid im deutschen Zollgebiete für 1903 s. Chemikerz. **1904**. 126; s. ferner Z. Elch. **10**. 232. — Nach ebenda S. 94 wird in Spanien bei Corcubion ein neues Carbidwerk von 5000 PS. gebaut. — Ebenda Rep. 144 ist der Verbrauch einiger Staaten in Calcium-

carbid angegeben. — Eine genaue Zusammenstellung der französischen Carbidfabriken und eine Übersicht über die Fabriken anderer Länder von R. Pierre ist im J. d'Électrolyse **185**. 6 (1904) zu finden. — Ebenda **197**. 2 eine ähnliche Zusammenstellung für alle Länder.

Über die englischen Carbidfabriken s. J. B. C. Kershaw, N. Y. El. Rev. **44**. 292. — Theoretisches über die Carbidbildung s. P. Rohland, Chemikerz. **1904**. 1090. — Über Carbidanalyse s. H. Gall, Londoner El. Rev. **54**. 147 und H. Lidholm, Z. angew. Chem. **1904**. 558.

Rucktäschel hat nach Mitteilungen W. Hempels schon 1892 die Kohlenstoffaufnahme folgender Metalle im elektrischen Ofen untersucht: Fe (5 %), Co (8,45 %) Ni (6,25 %), Pt (1,2 %), Cu (0,03 %), Ag (0,04 %), Au (0,31 %), Mn (0,47 %), Cr (2,23 %), W (3,3 %), Mg, Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb und Bi nahmen bei einfachem Erhitzen keinen Kohlenstoff auf. Näheres über die recht interessanten Versuche, sowie über die Si-Legierungen und C-haltige Si-Legierungen von Co und Ni s. Z. angew. Chem. **1904**. 296 u. 321.

Der Carbidmarkt im Jahre 1904.[1] Wie bereits im Jahrgang 1903 des Jahrbuches erwähnt, hatten sich sowohl durch Eröffnung des brandenburgischen Carbidwerkes als auch durch Aufnahme der Fabrikationstätigkeit Notoddens und durch die Errichtung eines neuen Werkes in Sebeniko die Konkurrenzverhältnisse in Deutschland derart zugespitzt, daß die von dem Syndikat bis dahin gehaltenen Preise hätten bedeutend ermäßigt werden müssen, um einen dauernden und befriedigenden Absatz zu erzielen. Da mit den außerhalb des Syndikates stehenden Werken eine Verständigung einerseits nicht zu erzielen war, andererseits die Preise in Deutschland ungewöhnlich niedrig gehalten werden mußten, so daß der den syndizierten Werken bisher verbliebene äußerst bescheidene Nutzen (wenn von einem solchen überhaupt die Rede sein konnte) vollständig wäre aufgezehrt worden, so entschloß man sich, das Carbidsyndikat nach ca. $2^1/_2$jährigem Bestehen im März 1904 aufzulösen. Von diesem Termine an ist eine vollständige Änderung der Situation zu verzeichnen. Bisher hatte das Syndikat mit allen Mitteln versucht, eine ruhige Tendenz auf dem Carbidmarkt herzustellen, und wenn ihm dies nicht immer gelang, so hatte das meist seinen Grund in Verhältnissen, deren Änderung nicht in seiner Macht lag; vom Tage der Auflösung der Vereinigung an erfuhren

1) Ich verdanke diese Informationen Herrn Otto Mittag in Nürnberg.

jedoch die bisher gehaltenen billigen Preise noch eine außerordentlich starke und durch nichts begründete Herabsetzung, welche in einzelnen Fällen bis $^1/_3$ der bisherigen Preise betrug.

Während der Sommermonate hielten sich die Preise andauernd niedrig, erfuhren jedoch gegen den Herbst und Winter eine kleine Besserung, was wohl in der Hauptsache seinen Grund darin hatte, daß Einfuhren italienischer Ware wenig oder nur in sehr geringem Umfange stattfanden und gewisse bedeutende Werke sich anderen nutzbringenderen Fabrikationszweigen zugewandt hatten, wodurch die herrschende Überproduktion und die damit verbundene Überfüllung des Marktes auf einmal behoben war. Ja, die von sämtlichen Werken, zu denen sich im Sommer 1904 noch Freyung in Bayern, gegen den Herbst Meraker gesellt hatte, produzierten Mengen reichten zur Deckung des Bedarfes nur knapp aus und die naturgemäße Folge war ein Anziehen der Preise. Im allgemeinen war jedoch die gesamte Marktlage während des Jahres 1904 als außerordentlich unsicher zu bezeichnen; zur Erhöhung der Unsicherheit trug nicht unwesentlich bei die Art und Weise einiger Händler, welche den Markt durch ständige Preisänderungen beunruhigten, und ferner die Unklarheit über den Ausgang der Beratungen des Zolltarifes. So wünschenswert der Zoll für die deutsche Carbidindustrie gewesen wäre, so schädlich wäre er durch die daraus entstehende Verteuerung des ausländischen Carbids für die Weiterentwicklung der Acetylenbeleuchtung geworden, da der deutsche Konsum zum größen Teil von ausländischen Werken gedeckt werden muß.

Über die Qualität der Ware ergaben sich im Laufe des Berichtsjahres keine wesentlichen Klagen, da die bedeutendsten Werke durch Umbau ihrer Anlagen in den Stand gesetzt waren, eine erstklassige Qualität zu liefern. Auch die kleineren Carbidwerke waren der Konkurrenz halber bedacht, nur beste Ware auf den Markt zu bringen.

Wie bereits im Vorjahre erwähnt, hatten auch im Berichtsjahre die meisten Reklamationen ihren Grund in mangelhafter Apparatkonstruktion und ungenügender Beschaffenheit der Reinigungsvorrichtung, wennschon in dieser Hinsicht eine entsprechende Besserung gegen das Vorjahr eintrat. Trotz der Verschärfung der Kontrollvorschriften ist im Jahre 1904 eine erhöhte Steigerung des deutschen Konsums zu verzeichnen; die Einfuhren in das deutsche Zollgebiet betrugen 15000 t, die Produktion der deutschen Werke annähernd 3500 t gegenüber 14000 bezw. 2500 t im Vorjahre. Be-

teiligt an dieser Steigerung waren im ungefähr gleichen Maßstabe die Lieferungen für die Mischgasanstalten der Staatseisenbahnen, wie die Deckung des Zentralen- und Privatbedarfes.

Auch die Exportziffern erfuhren eine wesentliche Steigerung, ein Zeichen dafür, daß die Acetylenbeleuchtung auch in außerdeutschen und überseeischen Ländern sich steigender Beliebtheit erfreut.

B. Darstellung.

Moissan[1] beschrieb die altbekannte Tatsache, daß bei der Elektrolyse vom geschmolzenen $CaCl_2$ mit einer Kohlekathode an dieser ein Gemisch von Calcium und Carbid entsteht. Dies ließ sich daraus folgern, daß bekanntlich metallisches Calcium sich bereits bei Dunkelrotglut mit Kohlenstoff unter Bildung von reinem kristallinischen durchscheinenden CaC_2 verbindet. Er benutzte als Elektrolyten geschmolzenes $CaCl_2$, sowie ein Gemisch aus 20% CaF_2 und 30% $CaCl_2$, welches bei 650° und 120 Volt mit 10 bis 15 Amp. an einem als Kathode dienenden Kohlestab Ca und CaC_2 ergab. Die Carbidausbeute war besser, blieb aber auch sehr gering, als die Schmelze mit grobem Kohlenpulver vermengt und der Strom in umgekehrter Mischung durch das CaF_2-$CaCl_2$-Gemisch geschickt wurde.

L. M. Bullier erinnert im Anschluß hieran[2], daß ihm 1895 die Darst. der Carbide durch Elektrolyse von Metallchloriden in einem Kohlentiegel in Gegenwart von CaO zur Bindung des Chlores patentiert wurde. Er empfahl damals bei der Darst. von CaC_2 CaO und C successive zuzusetzen. Auch die Erniedrigung der Rk-temp. durch Zusatz eines Flußmittels, z. B. CaF_2, wurde ihm patentiert. Er erhielt jedoch keine befriedigenden Ausbeuten.

H. Moissan[3] wandte sich gegen diese Bemerkungen und konstatierte, daß seine Versuche von denen Bulliers vollkommen verschieden sind. Er fand vor allem, daß sich stets beträchtliche Mengen Ca neben CaC_2 bildeten. Bei Anwendung des von Bullier angegebenen Gemisches mit dem Schmelzpunkt von 740° erstarrte nach unregelmäßiger Elektrolyse mit 15 Amp. bei 110 Volt gegen Ende des Versuches der untere Teil der Schmelze und gab zuweilen mit Wasser wenig C_2H_2, während der obere Teil ein Gas mit 30 bis 37% C_2H_2 ergab. Moissans Gemisch schmelze bereits bei 650°.[4]

1) C. r. **138**. 661; Z. Elch. **10**. 483.
2) C. r. **138**. 904; Z. Elch. **10**. 557.
3) C. r. **138**. 1194.
4) s. a. J. d'Électrolyse **190**. 3 (1904).

H. Moissan untersuchte die Einwirkung von Kohlenstoff auf Ätzkalk bei einer Temp. des schmelzenden Platins in einem, in einem Kalkofen befindlichen Quarzröhrchen mit Hilfe eines Sauerstoff-Leuchtgasgebläses und fand, daß sich hierbei keine Spur von CaC_2 bildete; dagegen fand er die Bildung kleiner Mengen eines Kalksilikates, was er auf eine nicht unbeträchtliche Dampftension der SiO_2 bereits bei 1200° zurückführt. CaC_2 verändert sich nicht bei Platinschmelzhitze, aber Platin schmilzt in erstarrendem CaC_2.[1]

Nach B. Blount[2] soll ein PS-Jahr eine Ausbeute von $1^1/_2$ t Carbid ergeben. — Das trifft nur für die allerneuesten und vollkommensten Ofenkonstruktionen zu. Bisher ist man nicht viel über 1 t gekommen.

A. H. Cowles, Verfahren zum elektrischen Erhitzen beliebiger Materialien, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid. Er benutzt einen konischen, nach unten sich verengenden Ofen, welcher an einzelnen Stellen außen mit Wasserkühlung versehen ist. Der aus Kohleplatten bestehende, mit einem Abstichloch versehene Boden bildet die eine, der ebenfalls aus Kohleplatten zusammengesetzte Deckel die andere Elektrode. Die Beschickung wird durch ein zentrales Loch im Deckel eingebracht; durch andere am Rande des Deckels befindliche Löcher wird Koks nachgeschüttet, welcher also eine ringförmige Zone um die in der Mitte liegende Beschickung bildet. Dieser Koksring dient als Heizwid. Da der Ofen sich nach unten hin konisch verengt, wird hier die Stromdichte und damit die Temp. am höchsten steigen. Das fertige Carbid wird unten abgestochen.[3]

Derselbe, Elektrischer Widerstandsofen, beschreibt im Am. Pat. Nr. 750093 verschiedene Ausführungsformen dieses Ofens. Eine horizontale Anordnung ist durch eine Koksschicht gekennzeichnet, welche ebenfalls als Heizwid. und Unterlage für die Beschickung dient und deren Dicke von einem zum anderen Ende hin abnimmt. Das Abstichloch befindet sich selbstverständlich am dünnsten und heißesten Ende. — Eine andere Form entspricht genau der des Am. Pat. Nr. 750095, jedoch füllt die Beschickung den ringförmigen äußeren, der Koks-Heizwid., wiederum nach unten sich verjüngend, den zentralen Ofenraum. Eine weitere Konstruktion veranschaulicht ein Ofen mit horizontalem, aus festen Kohlenblöcken gebildeten, von einem zum anderen Ende sich verjüngenden Wid-körper.

---

1) C. r. **138**. 243; Chem. Centr. **1**. 709 (1904); J. d'Électrolyse **185**. 1 (1904).
2) Lond. El. Rev. **55**. 517.
3) Am. Pat. Nr. 750095; Elch. Ind. **2**. 108; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 192.

Derselbe, Schmelzverfahren und Carbiderzeugung.[1] In ähnlichen Öfen, wie in Pat. Nr. 750 095 beschrieben, ist die obere Elektrode durch in die Beschickung hineinragende Kohlestäbe ersetzt. Über dem eigentlichen Ofen ist eine Vorwärmekammer für die Beschickung angebracht, welche durch die Hitze und die Verbrennungswärme der Abgase bedient wird. Eine zweite Ofenform beschreibt fast denselben Ofen in horizontaler Lage mit einem wie vorher beschrieben, horizontal liegenden, keilförmig sich verjüngenden Heizkörper; die Vorwärmekammer bleibt unverändert.

Ein weiteres Patent desselben Erfindes[2] ist inhaltlich fast identisch mit dem eben beschriebenen, jedoch verzichtet Cowles in diesem Falle auf einen separaten Heizwiderstand und benutzt die, falls in kaltem Zustande nichtleitende, durch Hochspannungsstrom vorzuwärmende Beschickung selbst als Heizkörper.

Auch die a. a. O. einzusehenden Am. Pat. Nr. 750170 und 750171 geben in der nach amerikanischem Patentgebrauch üblichen, die Geduld des Lesers reichlich in Anspruch nehmenden Weise nur teils unerhebliche, teils selbstverständliche Modifikationen des vorher beschriebenen Prinzipes.

Derselbe Erfinder erhielt die Am. Pat. Nr. 760057 und 760312[3] auf einen geschlossenen Carbidofen. Der untere Teil des Ofens besteht aus einem etwa halbkugelförmigen, mit Abstichloch versehenen, mit Elektrodenkohle ausgemauerten und mit dem einen Pol der Stromquelle verbundenen Herde. Über ihm wird ein halbeiförmiger, doppelwandiger, mit Beschickungstrichtern, Gasabführungsrohren und zentralen Öffnungen zur Einführung der beweglichen Elektroden versehener, wassergekühlter Hut gestülpt. Abb. a. a. O. — Die vorerwähnten Konstruktionen müssen als eigenartig bezeichnet werden und dürften zu erheblicher praktischer Bedeutung gelangen.

Duparc besprach die zur Fabrikation von Calciumcarbid verwendbaren Kalkarten und die zu ihrer Analyse angewandten Methoden.[4]

Das Am. Pat. Nr. 764044 entspricht dem unglücklichen D. R. Pat. Nr. 125209 von C. Diesler, welches im Jahrbuch 8. 459 besprochen ist.[5]

Auf eine Umgehung der gebräuchlichen Verfahren läuft vermutlich das Engl. Pat. Nr. 27755 von 1902 der General Electric Co. und E. A. Carolans hinaus. Es bezweckt den Schutz metallener

1) Am. Pat. Nr. 750094, ebenda und Elch. Tech. **1904**. 17.
2) Am. Pat. Nr. 750096, ebenda.
3) Elch. Ind. **2**. 238; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 666.
4) Chemikerz. **1904**. 689.
5) Elch. Ind. **2**. 323.

Ofenwände durch einen Belag von Carbidkörnern, welcher bei eventuellem Luftzutritt partiell zu Kalk verbrennt, ohne seine schützende Eigenschaft zu verlieren, während das entstandene CO infolge seines Reduktionsvermögens ebenfalls eine schützende Wirkung ausübt.

Die Am. Pat. Nr. 757617, 757620, 757621 und 757633 von V. S. Horry, E. F. Price und der Union Carbide Co. betreffend Carbiddarstellung und Carbidöfen ähneln den soeben angeführten von Cowles in jeder Beziehung, so daß es dem Ref. unmöglich ist, in sachlicher Hinsicht irgend einen Unterschied herauszulesen.[1]

Mit andern Mitteln arbeiten derselben Erfinder Am. Pat. Nr. 757618 und 757619. Der Zweck der Erfinder, ist eine Überhitzung zu vermeiden. Sie benutzen einen zylindrischen, allseitig geschlossenen Ofen, in dessen Mitte übereinander zwei Reihen Elektroden strahlenförmig hineinragen. Jede Reihe besteht aus 24 Elektroden, welche an eine 12 Phasen-Wechselstrommaschine angeschlossen werden. Gegenüber einem 1 Phasen-Ofen sollen dann die Verhältnisse insofern günstiger liegen, als erstens die strom- bezw. spannungslosen Zeiten (also diejenigen, in denen Strom- und Spannungskurve durch 0 hindurch gehen) wegfallen und zweitens soll eben infolgedessen eine Ersparnis von etwa 30 % des Elektrodengewichtes eintreten.[2] Die Öfen werden für Belastungen von 2000 Kw. und mehr dimensioniert. — In einer zweiten Ausführungsform wird einer Anzahl ebenso angeordneter Elektroden eine zentrale, am Boden des Ofens befindliche, vertikal gelochte und somit gleichzeitig als Abstich funktionierende Elektrode gegenübergestellt. Der geschlossene Hut des oben mit Gasabzugsröhren versehenen Ofens ist etwa nach Art des Beschickungsteiles eines Hochofens gebildet. — Die ganze Anordnung läuft, wie auch sämtliche vorher genannten, nicht nur auf die Konz. der Stromwärme auf ein bestimmtes Ofengebiet und auf die Vermeidung von Überhitzung des einmal gebildeten Carbides, sondern auch darauf hinaus, die heißen Teile der Elektrode von jeder Berührung mit Luft, also auch vor Verbrennung zu schützen.[3]

In dem Am. Pat. Nr. 765838 derselben Vff.[4] wird der (im übrigen nicht neue) Gedanke weiter ausgeführt, daß die Stromausbeute mit der Frequenz zusammenhinge. 25 Polwechsel seien ungünstiger als die

1) Elch. Ind. 2. 236 u. 237.

2) Letztere Behauptung ist, wie eine einfache Rechnung ergibt, nicht richtig. Ref.

3) Elch. Ind. 2. 236 u. 237, ebenda Abb.; J. Soc. Chem. Ind. 1904. 548.

4) Elch. Ind. 2. 364; Chemikerz. 1904. 785.

vor einigen Jahren Willson patentierte Zahl von 50 Polwechseln, 120 günstiger als 50 und noch günstiger eine Polwechselzahl von über 130, die also größer sei, als die der normalen Licht- oder Kraftdynamos. Man geht zweckmäßig so weit, als es die induktiven Verluste im ganzen Stromkreise überhaupt zulassen. Da man die erhöhte Carbidausbeute nicht ausschließlich der abnormal hohen Frequenz zugutehalten kann, muß man, so meint Horry, annehmen, daß schmelzendes Carbid gerade so wie schmelzender Kalk, ein Elektrolyt ist, und daß Gleichstrom gerade so wie Wechselstrom von niedriger Frequenz beide elektrolytisch zersetzt, wobei ein großer Teil der aufgewandten Energie nutzlos verloren ginge. Durch die Widervereinigung der hiernach bei jedem Polwechsel an jeder Elektrode auftretenden Anionen und Kationen soll bei höherer Polwechselzahl mehr Verbindungswärme der erwünschten chem. Arbeit zugute kommen, als bei niedriger Polwechselzahl. Das Verfahren sei für alle elektrothermischen Verfahren empfehlenswert, bei welchen nach diesen Voraussetzungen schädliche Elektrolysen eintreten könnten.[1] [Das normale Handelscarbid ist kalt ein Leiter erster Klasse, offenbar auf Grund seines Gehaltes an metallischen Verunreinigungen, insbesondere FeSi. Das ganz reine Calciumcarbid hingegen, welches als gelbe, durchscheinende Masse beschrieben wird, ist wahrscheinlich bei gewöhnlicher Temp. ein Nichtleiter. Daß schmelzendes Carbid ein Elektrolyt sei, ist unwahrscheinlich, aber selbst unter der Annahme, daß periodisch Calcium und Kohle an den Elektroden abgeschieden würden (deren Richtigkeit schon durch die Tatsache widerlegt wird, daß bei Anwendung von Gleichstrom caeteris paribus die Kathode nicht rascher verzehrt wird, als bei Wechselstrom, was doch der Fall sein müßte, wenn Carbid ein Elektrolyt wäre, da sich ja das an ihr abgeschiedene Calcium mit der Elektrode selbst im Carbid wieder vereinigen würde), wäre irgend ein Einfluß der Frequenz innerhalb der von Horry angeführten Grenzen total unmöglich; ein solcher könnte nach Anschauung des Ref. noch nicht einmal bei Polwechselzahlen von wenigen Einheiten pro Sekunde auftreten, wie Versuche mit wirklichen Leitern zweiter Klasse im Schmelzfluß ergeben haben. Ref.]

Das weitere Am. Pat. Nr. 771249 derselben Vf. ist sachlich identisch mit den vorher erwähnten Am. Pat. Nr. 757619, zeigt aber im übrigen eine noch größere Konfusion hinsichtlich der Anschau-

1) Man sieht leicht, zu welchen Mitteln man in Amerika greift und greifen muß, um Patente (in diesem Falle Willsons) zu umgehen.

ungen der Erfinder über die der Carbidschmelze imputierte Elektrolyse. Ebenso steht es mit dem Am. Pat. Nr. 771250.[1]

Die drei Am. Pat. Nr. 749460 bis 749462 von Le Roy W. Stevens und B. Timmermann[2] beschäftigen sich im wesentlichen mit dem Vorwärmen der Beschickung von Carbidöfen und solchen zur Gewinnung von Metallen, Boriden und Siliciden in Kammern, welche über normalen Carbidöfen angebracht werden.

Wir haben bereits im Jahrbuch **9.** 484 die Anschauungen von Gin über die Carbidbildung genügend gekennzeichnet. Wer Interesse daran hat, sich an seinen Phantasien zu ergötzen, findet näheres J. de l'Électrolyse **185.** 19 (1904).

C. Verwendungsarten und Reaktionen von Carbid und Acetylen.

Nach J. de l'Électrolyse **185.** 20 (1904) läßt sich der bei der Acetylenentw. entstehenden Druck bequem und besonders vorteilhaft benutzen, um in besonders hierfür konstruierten Appp. zum Aufspritzen des bekannten desinfizierenden Kupfer-Kalkgemisches auf Pflanzenteile in Weinbergen usw. zu dienen.

H. S. Blackmore[3] will Kohlenwasserstoffe, z. B. Petroleum, entschwefeln, indem er seine Dämpfe über ein Carbid „mit wenigstens 9 % Kohlenstoff" leitet, bei welcher Prozedur der S vom Carbidmetall gebunden werden soll.

C. V. Burton und W. J. Hartley[4] verringern das Niederschlagen von fester Kohle in den Leitungen und das Auftreten von Explosionen bei dem bekannten Kohlen geschmolzenen Eisens durch Einblasen von Acetylen, indem sie das Gas mit CO_2 oder einem anderen indifferenten Gase verdünnen.

M. Blanchi hat eine Acetylenkanone zum Hagelschießen konstruiert.[5]

Ausführlicheres über die Verwendung des Acetylengases zu Heiz- und Leuchtzwecken in Laboratorien s.[6]

In einer ausführlichen Abhandlung behandelte H. Ditz die Abscheidung von Kohlenstoff aus den Carbiden und die Bildung des Graphits.[7] Er studierte die Zerlegung von Carbid

1) Beschreibung und Abb. Elch. Ind. **2.** 463 u. 464; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 1034; Elch. Tech. **1904.** 96, 98.

2) Elch. Ind. **2.** 110; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 192. S. auch bei „Metalle".

3) Am. Pat. Nr. 770214.

4) D. R.-Pat. Nr. 147313.

5) Z. Elch. **10.** 647.

6) Chemikerz. **1904.** 246.

7) Ib. **1904.** 167.

mit einer Kalium-Natriumkarbonatschmelze, desgl. die von Carborundum, erinnert an die Reduktionsversuche von Warren, die Stickstoffbindung von Frank und Caro, die Acetylenrußgewinnung von Hubou und Frank, behauptet, daß bei letzterem der Kohlenstoff als Graphit erscheine, zitiert das total sinnlose Patent von Bergmann, welcher behauptete, Graphit durch Erhitzen von C_2H_2 oder CaC_2 mit H_2O_2 unter Druck erhalten zu haben, erwähnt die Resultate von H. Erdmann und P. Köthner sowie weiterhin die von O. Sandmann und Schuckert zur Acetylenrußgewinnung. Dann folgen eigne Versuche über das Erhitzen von Carbid mit Marmor und mit Witherit (Frank-Prozeß zur BaO-Gewinnung), dann Spekulationen über die geologische Graphitbildung und die Rolle der Carbide mit Citaten aus allen vergangenen und gegenwärtigen Carbidforschern. Der Zweck seiner Ausführungen liegt nach Ditz darin, die Aufmerksamkeit auf den seiner Ansicht nach noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärten Chemismus der Graphitbildung hinzulenken, Unklarheiten und Widersprüche in den bisherigen Angaben hervorzuheben und auf noch erforderliche Untersuchungen hinzuweisen. Er übersieht dabei, daß die Graphitbildung durch Diss. der Carbide von Acheson in völlig einwandfreier Weise nachgewiesen worden ist, und man bekommt vielmehr nach der Lektüre der Ditzschen Arbeit den Eindruck, als ob er es nicht verstanden habe, aus den vielen in der Literatur vorliegenden Angaben das Wahre und das Falsche mit der Sicherheit herauszulesen, welche demjenigen eigen zu sein pflegt, der sich gründlich theoretisch und experimentell mit elektrischen Öfen beschäftigt hat.

E. Engels[1] sagt, daß bei dem bisherigen Verfahren der Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl nur solche Carbide Verwendung finden konnten, deren Zers. in der Hitze oder mittels Elektrizität (leicht; der Ref.) möglich war, beispielsweise also Carborundum nicht. Er benutzt deshalb letzteres mit solchen Zuschlägen, welche die Carbide zersetzen, z. B. mit Glaubersalz, wobei gleichzeitig die Kohlung des Eisens rascher vor sich geht.

A. E. Edwards und V. R. E. Hodgkinson untersuchten Acetylendoppelverbb., z. B. eine von der Formel $Hg_2OC_2H_2$, Ag_2CrO_4, welche sie durch Einleiten von C_2H_2 in eine siedende Lsg. von Silberbichromat als orangerotes Salz erhielten.[2]

Über versch. teils neuere, teils ältere Verwendungsarten von Carbid und Acetylen s. Girard, J. de l'Électrolyse **200**. 6 (1904).

1) D. R.-Pat. Nr. 151715. 2) Chemikerz. **1904**. 839.

Uber das vollkommen unsinnige Verfahren von J. J. Griffin, welcher verd. Schwefelsäure usw. mit Carbidelektroden elektrolysieren will, und das wir bereits unter Schwefelsäure angeführt haben, findet man näheres im Auszuge des Am. Pat. Nr. 757036 der Elch. Ind. **2**. 206.

Die Soc. S. Jay erhielt das D. R.-Pat. Nr. 140895[1] auf Darstellung von Alkohol aus Acetylen mittels Ozon unter starker Abkühlung. Man leitet z. B. 45,6 l C_2H_2, 173 l H_2 und 540 l ozonisierten O_2 in den stark abgekühlten App. Das Kondensat wird fraktioniert, enthält etwas Aldehyd neben mehr Alkohol. Die Ausbeute war viermal geringer als die theoretische.

Sh. J. Jocitsch untersuchte die Einwirkung von Acetylen und monosubstituiertem Acetylen auf Zink- und magnesiumorganische Verbb.[2]

L. Mascarelli erhielt bei Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylen eine explosive Substanz von der Formel $C_{11}H_2N_6O_7$.[3]

L. Leinss verspricht sich große Vorteile für die Acetylenentw. aus in folgender Weise zugerichteten Carbidpatronen[4]: 400 kg Carbid werden mit 100 kg Melasse, etwas Permanganat, 5 kg Soda, 2 kg Zinkoxyd und 1 kg Kalk bei 90° vermischt und dieser Brei in Formen gepreßt. (Man vermißt hierbei die Mandeln und Rosinen. D. Ref.)

Th. Macalpine erhielt das D. R.-Pat. Nr. 152018 auf seine wertlose, bereits im Jahrb. 8. 466 besprochene, leicht Sauerstoff abspaltende Manganverb.[5]

H. Sunyé[6] schmilzt Weldonschlamm mit Koks und erzeugt somit ein Mangancalcium-„Polycarbid". Beim Behandeln mit Wasserdampf entsteht C_2H_2, CH_4 und H_2, die er für synthetische Alkoholgewinnung verwerten will, während die gewonnenen Hydroxyde wieder von neuem auf Carbide verarbeitet werden.

Nach R. Seldis enthält der Carbidkalkschlamm noch einige Prozente Fette und andere organische Verbb. (Phosphine, Arsine usw.), welche bei Verwendung des Schlammes als Ersatzmittel für Kalkhydrat bei der Speisewasserreinigung den Kessel stark angreifen sollen. Er will ihn deshalb auf Dampftischen bei 150 bis 200° trocknen, wobei die schädlichen organischen Beimengungen zugleich mit dem Wasserdampfe weggehen. Auch die Fettsäuren ziehen mit

1) Chemikerz. **1904**. 389. 2) Ib. **1904**. 86.
3) Z. angew. Chem. **1904**. 277.
4) Franz. Pat. Nr. 339492; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 710.
5) Chemikerz. **1904**. 576.
6) Franz. Pat. Nr. 328143; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 200; vgl. ebenda **1903**. 1361.

dem Wasserdampfe ab, da der fettsaure Kalk eine hydrolytische Spaltung erleiden soll.[1]

Die Union Elect. Ges. schlug ein mit Acetylenkupfer beschicktes Primärelement vor (s. unter Akkk. usw.).

Ein Vortrag von M. Arachequesne behandelt die Synthese des Alkohols aus Acetylen.[2] Wir wollen unsere Leser mit diesen Faseleien verschonen.

Stickstoffverbindungen aus Carbiden. Calciumcyanamid ist im Berichtsjahre noch nicht in den Handel gekommen.

Die Ampère Electrochemical Co. erzeugt Cyanide, indem sie zunächst Carbid mit Koks gemischt elektrisch erhitzt, wobei das schmelzende Carbid die Koksteilchen umhüllt. Die Masse wird eben bis zum Erstarren des Carbides abgekühlt und in ihrem porösen Zustande mit Stickstoff behandelt, welcher zweckmäßig durch die hohle Achse des rotierenden elektrischen Ofens einströmen soll. Selbstverständlich kann man auch statt des ersten Rezeptes gleich von Anfang an ein hochgekohltes Carbid erzeugen und mit ihm wie beschrieben verfahren. So soll Baryumcyanid erzeugt werden, dessen Lsg. mit Soda bequem umgesetzt wird. Der Ofen ist im D. R.-Pat. Nr. 98708 beschrieben.[3] Über die Cyanidgewinnung aus Natriumamid mittels Acetylen u. a. Kohlenstoffverbb. der Gold- und Silberscheideanstalt (D.R.-Pat. Nr. 149678) s. Chem. Centr. **1.** 908 (1904). — Eine neue Verwendung von Cyanamid zwecks Darst. von Cyanacetylcyanamid s. Chemikerz. **1904.** 533, D. R.-Pat. Nr. 151597, Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.

E. Chuard besprach die Darst. von Calciumcyanamid.[4]

Die Cyanidgesellschaft erhielt das D. R.-Pat. Nr. 154505 (Zusatz zu Nr. 152260) auf die Entfernung des Carbidmetalles aus dem Calciumcyanamid zum Zwecke, ein künstliches, hochstickstoffhaltiges Düngemittel zu schaffen (bis 66% Stickstoff), der Formel des Cyanamides CN_2H_2 entsprechend, welches durch Auslaugen mit heißem Wasser gewonnen wird. Dies ist manchmal erforderlich, da der Kalkgehalt in gewissen Fällen den Düngewert herabsetzt, z. B. bei der Herst. von Mischdünger mit Superphosphaten, oder bei schon kalkreichem Boden,

---

1) D. R.-Pat. Nr. 152460. — Einige Prozente Fett! Welche wundervollen Aussichten für die Seifen-, Kerzen- und Margarinefabriken.

2) J. de l'Électrolyse **186.** 10 (1904); s. auch **195.** 11.

3) D. R.-Pat. Nr. 149594. Ausführliches Elch. Techn. **1904.** 46.

4) Rev. de Chim. **7.** 199.

oder wenn man Baryumcyanamid darstellte, dessen Barytgehalt für Pflanzen giftig ist.[1]

Derselben D.R.-Pat. Nr. 150878 zur Gewinnung von Calciumcyanamid ist identisch mit dem im Jahrb. **10**. 632 beschriebenen Engl. Pat. Nr. 16298 von 1902.[2]

Derselben wurde die Anwendung der durch Einwirkung von Stickstoff auf Carbide oder Carbidbildungsgemische der alkalischen Erden in der Hitze, z. B. gemäß dem in dem D. R.-Pat. Nr. 108971 beschriebenen Verfahren, erhältlichen Produkte als Düngemittel patentiert.[3]

P. Danckwardt[4] erhitzt das Nitrit eines Erdalkalimetalles, das Salz eines Alkalimetalles und das Carbid eines Erdalkalimetalles in einer N_2-Atmosphäre, gibt ein Gemisch aus einem Alkalisalz und dem Carbid eines Erdalkalimetalles hinzu, setzt das Schmelzen fort und gewinnt auf diese Weise Alkalicyanide. — Wenn man Alkalinitrit mit Kohlenstoff in statu nascendi und mit einem Alkalimetall in statu nascendi erhitzt, so erhält man gleichzeitig ein Alkalicyanid und ein Alkalimetall. Diese Bedingungen werden erzielt, wenn man ein Alkalinitrit und ein anderes Alkalisalz mit einem Carbid eines Erdalkalimetalles erhitzt.

M. Gerlach[5] verglich den Düngewert von Calciumcyanamid mit Ammonsulfat und Chilisalpeter. Die Wirkung war etwa die gleiche, doch hat man vermutlich öfter mit einem Verlust von Stickstoff in Form von Ammoniak zu rechnen.

J. Landin untersuchte den Schwefel- und Phosphorgehalt im Kalkstickstoff.[6]

Über die Theorie der Calciumcyanamidbildung s. P. Rohland.[7]

Die Gewinnung fester Stickstoffverbb. aus Luft behandelt ein Vortrag von B. Schulze.[8]

---

1) Über Düngeversuche mit Kalkstickstoff im Vergleiche mit Salpeter und Ammoniakstickstoff s. Chemikerz. **1904**. 981, 982.

2) Näheres Chem. Ind. **1904**. 249 und insbesondere G. Erlwein, Am. Pat. Nr. 757185; Elch. Ind. **2**. 204.

3) D. R.-Pat. Nr. 152260. — Derartige Patente sind nichts Ungewöhnliches. Vor etwa 10 Jahren erhielt Mehner ein D. R.-Pat. auf die Verwendung von Siliciumstickstoff als Düngemittel.

4) Am. Pat. Nr. 746795 und 96; Chemikerz. **1904**. 22; Elch. Ind. **2**. 69 u. 70. Vgl. Jahrbuch **10**. 632.

5) Mitt. d. Deutsch. Landwirtschaftl. Ges. 1904.

6) Chemikerz. **1904**. 499.

7) Ib. **1904**. 1092.

8) Ib. **1904**. 575; Über Cyanidbildung siehe Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R.-Pat. Nr. 149678; H. Mehner, D. R.-Pat. Nr. 151644; H. C. Woltereck, D. R.-Pat. Nr. 151170 und das Buch: L'Industrie des Cyanures von R. Robine und M. Lenglan, Paris bei Ch. Béranger.

Siliciumcarbid.

Nach Journ. d'Électrol. **1904**, Nr. 5, S. 7 ist das Deutsche Patent Achesons wegen Nichtausübung für nichtig erklärt worden. Ebenda Nr. 6, S. 3 gibt das Compt. des prod. métallurg. spéc. an, daß die Rheinischen Stahlwerke pro 1,2 t Stahl statt des üblichen Ferrosiliciumzusatzes 1 kg Carborund verwenden. Der Preis wird zu 100 Fr. per 100 kg angegeben. Ebenda Nr. 187, S. 2 ein Artikel über die Fabrikation des Produktes mit der Angabe, daß die Produktion 1903 auf 2300 t gestiegen ist und daß 1904 gegen 4000 produziert werden, und zwar aus Öfen mit einer Kapazität von 7 t für eine Beschickung.[1] Carborundüberzüge für Gasretorten werden in Chemikerz. **1904**. 344 empfohlen.[2]

F. Flury berichtet[3] über die Ausstellung der Carborundum Co. in St. Louis.

Bei der Herst. von Artikeln aus Carborund kann nach der Carborundum Co.[4] der Zusatz von Bindemitteln umgangen werden, wenn die Masse genügende Mengen feinen Pulvers enthält. Man macht sie mit Wasser an und erhitzt sie hoch, wobei die Partikeln oberflächlich oxydieren und zusammenbacken.[5]

F. A. J. Fitzgerald schrieb eine Broschüre[6]: Carborundum, in welcher dieses wiederum als Surrogat für Ferrosilicium empfohlen wird. (Siehe hierzu die Bemerkungen des Ref., Jahrbuch **10**. 633.)

Derselbe beschrieb von neuem die Verwendung von Carborundum als feuerfestes Material in elektrischen Widerstandsöfen, gab verschiedene Rezepte zu Formen und verwies auf geeignete Analysenmethoden für Carborundum.[7]

Nach T. Parker[8] erhält man aus Alkalialuminaten und Kohle im elektrischen Ofen Alkalimetall und Aluminium, aus Alkalisilikaten ebenso Carborund. Im Stickstoffstrome werden dabei Cyanide gewonnen.

Die Chemisch-elektrische Fabrik Prometheus[9] erzeugt elektrische Widerstandskörper durch Erhitzen von Carborund oder

1) Vgl. Chem. Ind. **1904**. 599. 2) S. auch Elch. Ind. **1904**. 156.

3) Chem. Ind. **1904**. 646; s. auch Elch. Ind. **2**. 374.

4) Imray, Engl. Pat. Nr. 9963 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 715.

5) Vgl. D. R.-Pat. Nr. 155513 der Acheson Co.

6) Halle a. S. 1904 bei Wilhelm Knapp.

7) Elch. Ind. **2**. 439; siehe ebenda 435; vgl. E. K. Scott, welcher die viel billigere Magnesia zu gleichem Zwecke anwandte, ebenda 454, und die hieran anschließende Bemerkung von F. A. J. Fitzgerald; Elch. Techn. **1904**. 178.

8) Engl. Pat. Nr. 19196 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1035.

9) Franz. Pat. Nr. 343731; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1034.

Borsilicid auf seinen Schmelzpunkt. Zweckmäßig wird Borsäure beigemengt und auf 1200° erhitzt. — Über die Anwendung von Carborund als feuerfestes Material siehe Chemikerz. Rep. **1904**. 150.

Siloxikon.

Die Acheson Co. erhielt das Engl. Pat. Nr. 3629 von 1903 auf die bekannte[1] Erzeugung von Siloxikon.[2] Eine sehr ausführliche Beschreibung des hiermit identischen Franz. Pat. Nr. 329778 vom 27. Febr. 1903 siehe in L'Ind. élch. **1904**. 11.

F. A. J. Fitzgerald wiederholte die bekannten Redensarten über Siloxikon.[3] (Hiernach sind im ganzen bisher ca. 60 t fabriziert worden.)

W. W. und J. S. Hollings[4] gaben Rezepte zur Darstellung feuerfester Massen aus Siloxikon und Bindemitteln. Carborund ist nach ihrer Ansicht für gleiche Zwecke unverwendbar.

Ein Aufsatz von F. Krell über Siloxikon[5] bringt keinerlei neue Angaben.

Theoretisches über Siloxikon- und Siliciumbildung s. P. Rohland.[6]

Diverse Carbide.

H. Auziès und A. Ségoffin[7] behaupten entgegen aller bisherigen Erfahrung, beim Erhitzen von MgO mit Kohle im elektrischen Ofen MgC_2 erhalten zu haben, welches mit Wasser mehr C_2H_2 als CaC_2 geben soll. Aus Dolomit wollen sie ein Calcium-Magnesiumcarbid erhalten haben.

H. Moissan und K. Hoffmann[8] erhielten beim Zusammenschmelzen von 25 g Mo, 25 g Al und 0,2 g Petrolkoks in einem Bogen von 500 Amp. und 100 Volt ein Carbid von der Formel MoC. Außerdem existiert bekanntlich das Carbid Mo_2C. Es ist ein harter Körper, welcher von Säuren außer HNO_3 schwer angegriffen wird und sich durch kaltes Wasser oder Wasserdampf bei 600° nicht zersetzt. Es ist dem WoC von Williams analog.[9]

Über das bereits im Jahrbuch **10**. 636 erwähnte Chrom-Wolframcarbid von demselben und A. Kutznezow s. Bull. soc. Chim. Paris [3] **31**. 562.

---

1) J. Soc. Chem. Ind. **10**. 634.
2) Chemikerz. **1904**. 626.
3) Eng. Min. J. **75**. 746; Elch. Ind. **2**. 7.
4) Engl. Pat. Nr. 22898 von 1902; Chemikerz. **1904**. 247.
5) Z. angew. Chem. **1904**. 591.
6) Chemikerz. **1904**. 1092.
7) Franz. Pat. Nr. 337878; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 540.
8) C. r. **138**. 1558.
9) Chemikerz. **1898**. 650.

Nach W. Muthmann[1] entsteht bei der Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle nur Vanadincarbid.

Über den Calstonit, ein von M. J. Cartier dargestelltes Baryumcalciumdoppelcarbid, s. Journ. de l'Électrolyse **201**. 2 (1904).

Silicium und Silicide.

Silicium wird in größtem Umfange von der Bosnischen Elektrizitäts-Aktiengesellschaft (in Wien) hergestellt und in den Handel gebracht. Es dient insbesondere als Ersatz für hochprozentiges Ferrosilicium, von dem es u. a. den Vorteil leichterer Verfrachtung voraus hat. Es ist berufen, in der Stahlindustrie zu großer Bedeutung zu gelangen und wird auch bereits von einigen Stahlwerken in beträchtlichen Mengen verwandt.

R. Amberg versuchte die Rk. des D. R.-Pat. Nr. 94405 von Aschermann: $FeS + SiO_2 = FeSi + SO_2$ auszuführen, erhielt im elektrischen Ofen jedoch nur kleine Reguli und auch diese, wie es scheint, nur unter Mitwirkung der Elektrodenkohle, da erst nach Zusatz von Kohle die Ausbeuten 10 % der Beschickung erreichten.[2]

A. Dufour fand, daß sich bei hohen Tempp. Quarz von Wasserstoff unter Bildung von Siliciumwasserstoff und Wasser reduzieren ließ.[3]

Das Am. Pat. Nr. 753875 von H. Gin zur Erzeugung von Eisenlegierungen ist fast identisch mit dem Engl. Pat. Nr. 12702 von 1902 und dem D. R.-Pat. Nr. 147311.[4] Ferrosilicium wird beispielsweise erzeugt gemäß der Gleichung:

$$BaSiO_3 + 2\,Fe + 2\,C = Fe_2Si + BaO + 2\,CO.$$

Das Franz. Pat. Nr. 332583 desselben zur Erzeugung von Si und Al aus Tonerdesilikaten ist bereits früher beschrieben.[5]

H. Moissan und F. Siemens fanden, daß sich Si in Ag viel stärker als in Cu und Pb löst und daß ein Teil des bei der Abkühlung auskristallisierenden Si in HF löslich sei. Da sich die beiden bekannten Modifikationen des Si in HF nicht lösen, schließen sie auf eine neue allotrope Modifikation (hochproz. FeSi, z. B. solches mit 93 % Si, ist, wie Ref. oft beobachtet hat, gegen HF nicht be-

1) Chemikerz. **1904**. 506. 2) Chem. Centr. **1**. 1302 (1904).

3) C. r. **138**. 1101. Derselbe untersuchte das Verhalten von Siliciumwasserstoff in der Vakuum-Entladungsröhre ebenda 1169 und J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 627. E. Vigouroux zeigte die Bildung von Siliciumwasserstoff aus den Elementen; Chem. Centr. **2**. 13 (1904).

4) Jahrb. **10**. 732; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 872.

5) Jahrb. **10**. 637; L'Ind. élch. **1904**. **16**.

ständig).[1] — Dieselben untersuchten die Löslichkeit des Si in Zn und Pb.[2]

Dieselben fanden, daß Si Wasser bei Gegenwart von nur Spuren von Alkali, z. B. in Porzellangefäßen, zersetzt.[3]

Das Engl. Pat. Nr. 25954 von 1902 der E.-A.-G. vorm. Schuckert & Co. zur Siliciumdarst. ist identisch mit dem D. R.-Pat. Nr. 138808.[4]

Das Am. Pat. Nr. 745122 von F. J. Tone zur Herstellung von Si usw., welches bereits im Jahrbuch **10**. 638 erwähnt ist, ist in Elch. Ind. **2**. 111 beschrieben und identisch mit dem Franz. Pat. Nr. 336469 und dem Engl. Pat. Nr. 23964 von 1903.[5]

Th. Baker untersuchte den physikalischen Einfluß von Silicium auf Eisen.[6]

Cantoni berichtete über die Analyse von FeSi.[7]

A. Keller berichtete ausführlich über die Fabrikation des Ferrosiliciums von dem Iron and Steel Institute.[8]

P. Lebeau, Über eine Methode zur Darstellung der Metallsilicide und über ihre Anwendung beim Studium der Mangansilicide s.[9]

G. P. Scholl schrieb ausführlich über die elektrische Ferrosiliciumgewinnung und über die Darstellung anderer Eisenlegierungen im elektrischen Ofen[10] und gab eine Zusammenstellung der bestehenden Ferrosilicumfabriken.

Die El. Rev. **43**. 219 enthält einen zusammenfassenden Artikel über diese Industrie in Frankreich.[11]

P. Dujardin berichtet im Journ. de l'Électrol. **3**. 4 (1904) über die Verkäufe von hochgradigem Ferrosilicium in Deutschland.

---

1) C. r. **138**. 129; Ber. **37**. 2540.

2) Chemikerz. **1904**. 341; C. r. **138**. 657; Ber. **37**. 2086.

3) Ib. **1904**. 432; ib. **138**. 939; ib. **37**. 2395.

4) Jahrb. **10**. 637; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 22. Identisch mit dem Franz. Pat. Nr. 324621; J. de l'Électrol. **188**. 10 (1904).

5) Vgl. Elch. Ind. **2**. 178, woselbst W. Richards angibt, daß dieses Verfahren in Niagara Falls bereits ausgeübt wurde.

6) Z. angew. Chem. **1904**. 1615; Chemikerz. Rep. **1904**. 151. Nach Mitteilungen von J. Wüst. S. auch L. Guillet über Siliciumstahl, Z. angew. Chem. **1904**. 1108, und O. F. Hudson, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 595.

7) Chemikerz. **1904**. 689.

8) Ind. élch. **1904**. 45; Elch. Ind. **1902**. 328; Ausführliches Ref. in L'Ind. élch. **1904**. 45.

9) Ann. chim. phys. (8) **1**. 553; vgl. Jahrb. **10**. 639.

10) Elch. Ind. **2**. 349, 395, 449.

11) Ausführliches mit Fabrikenzusammenstellung Journ. de l'Électrol. **5**. 3 (1904), s. a. R. Pitaval ebenda **192**. 1.

Über die größere Reinheit des im elektrischen Ofen erzeugten FeSi gegenüber dem Produkt des Hochofens s. Elch. Ind. **2**. 122.

Im Berichtsjahre sind beim Versand von hochproz. FeSi Explosionen vorgekommen, die auf einen Carbidgehalt zurückgeführt wurden. G. W. Gray schreibt sie der Gegenwart von Phosphor und Arsenik zu, welche zur Entw. der Hydride führten, so daß die Explosionen hiernach erklärlich wären.[1] — Ref. hat stets nur Spuren von P und As nachweisen können, und außerdem bekommt man beim Kochen von P-haltigem FeSi niemals Phosphorwasserstoff. Es ist viel einfacher anzunehmen, daß eine mit den weiter oben angegebenen Beobachtungen von Moissan und Siemens ganz im Einklang stehende Rk. zwischen Si bezw. FeSi, zufällig anwesenden Spuren von Kalk und etwas Feuchtigkeit eingetreten ist, die zur Wasserstoffentw. und Luft-Knallgasbildung führte; das Knallgas explodierte dann während des Transportes durch die Funkenbildung, welche beim Aneinanderreiben der harten FeSi-Stücke auftritt.

H. Moissan und W. Manchot gewannen ein Rutheniumsilicid.[2]

A. Jacobsen stellte eine Legierung aus Cu, Zn, Al und Si im Verhältnis ihrer Atomgewichte dar, die sich durch besonders vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen sollen.[3] — Die Bedeutung des Siliciumkupfers in der Messingindustrie behandelt ein Artikel in Elch. Ind. **2**. 121.

G. Gin erzeugt Ferrophosphor im elektrischen Ofen aus Kalkphosphat durch Reduktion mittels Pyrit an Stelle von Kohle bei Gegenwart von Eisen.[4]

Kontaktchemie und technische Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes.

Der Vortrag von F. Haßler über die Katalyse und ihre Anwendungen in der Technik[5] wird den Lesern dieses Jahrbuches nichts Neues bringen; doch sei auf diese übersichtliche Zusammenstellung hingewiesen.

P. Rohland führt die Bedeutung „gekoppelter Reaktionen“ aus[6] und gibt einige Beispiele für diese aus der Technik. So wird z. B. Al_2O_3 durch C nicht reduziert, wohl aber bei Ggw. von CaO. Es entsteht intermediär CaC_2, welches seinerseits imstande ist das

1) Elch. Ind. **2**. 287; J. Soc. Chem. Ind. **2**. 324.
2) Bull. soc. chim. (3), **31**. 559; vgl. Chem. Centr. **2**. 653 (1903).
3) D. R.-Pat. Nr. 155908.
4) D. R.-Pat. Nr. 156087.
5) Z. angew. Chem. **17**. 1540.
6) Chem. Z. **28**. 1089.

Al_2O_3 zu reduzieren. Andere Beispiele für die Koppelung von Rkk. sind die Reduktion von SiO_2 durch C bei Ggw. von Cl_2 oder NaCl, ferner die Absorption von N_2 durch CaC_2 unter Bildung von Calciumcyanamid u. a. m. Vf. schließt an diese Beispiele einige theoretische Betrachtungen, die jedoch kein technisches Interesse besitzen und daher übergangen werden können.

Bleikammerprozeß. — Im Berichtsjahre 1902 hatte sich in der Z. angew. Chem. eine lebhafte Diskussion darüber abgespielt, welche Förderung der Bleikammerprozeß durch die Gesetze des Gleichgewichtes und der Rk-gschw. erfahren könnte. Es hatte sich ergeben, daß die Praxis aus der Theorie in diesem Falle noch keinen Nutzen ziehen konnte, da das Studium des Rk-verlaufs und der Zwischenrkk. vom phys-chem. Standpunkte noch ausstehe.[1] Diese Lücke hat M. Trautz in einer ausführlichen Abhandlung „Zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses“ auf Anregung von Ostwald auszufüllen versucht.[2] Trautz gibt zunächst eine eingehende historische Darst. der älteren Forschungen über die Vorgänge in der Bleikammer, der wir die folgende Übersicht entnehmen: Clément und Desormes stellten 1806 fest, daß in der Kammer viel mehr SO_2 oxydiert wird, als dem Salpetersauerstoff entspricht. Davy weist 1812 die Notwendigkeit des Wassers zum Gelingen des Prozesses nach und stellt die Nitrosylschwefelsäure $HSNO_5$ zum erstenmal annähernd rein dar. Péligot oxydiert 1844 Stickoxyd durch Luft vollständig zu Stickstoffdioxyd und Schönbein teilt 1852 mit, daß Stickstoffdioxyd und Wasser schon in der Kälte Schwefeldioxyd rasch oxydieren. Nach R. Weber (1866) kann verd. HNO_3 in den Kammern nicht als Sauerstoffüberträger wirken. Lunge und Naef untersuchen 1884 die Zus. der Kammergase und stellen fest, daß ein Teil der Schwefelsäure durch Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure entsteht. Demgemäß nahm Lunge an, daß zunächst aus SO_2, NO und NO_2 Nitrosylschwefelsäure entsteht nach der Gleichung

$$2\,SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2\,NO_2SO_3H,$$

daß diese nebelförmig in den Kammern verteilt ist und mit dem hinzutretenden Wasserdampf sich hydrolytisch zersetzt nach der Gleichung

$$2\,SO_3H \cdot NO_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + NO + NO_2.$$

Raschig dagegen nimmt als Zwischensubstanz eine hypothetische Dihydroxylaminsulfosäure $N(OH)_2SO_3H$ an und stellt die Gleichungen auf:

1) Jahrb. 9. 500. 2) Z. physik. Chem. 47. 513.

$$N(OH)_3 + H_2SO_3 = N(OH)_2SO_3H + H_2O$$
$$N(OH)_2SO_3H + N(OH)_3 = 2\,NO + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$
$$2\,NO + O + 3\,H_2O = 2\,N(OH)_3.$$

Auf die Theorien von Lunge und Raschig wird weiter unten näher eingegangen werden.

Trotz der großen Zahl von Experimentaluntersuchungen und Spekulationen ist die Frage nach dem genauen Verlauf des Bleikammervorganges noch ungelöst; vor allem fehlt jeder Nachweis, daß die von den einzelnen Theorien angenommenen und von den Erfindern als möglich nachgewiesenen Zwischenrkk. wirklich die Gschw. des Gesamtvorganges bedingen und daher die katalytische Wirkung der Salpetersäure erklären. Zur Aufklärung dieser Punkte hat Trautz eigene Untersuchungen angestellt. Diese betrafen zunächst die Oxydation von SO_2 durch Luft in wäss. oder schwefelsaurer Lsg. mit und ohne Zusatz von Stickstoffoxyden. Bei Abwesenheit eines Katalysators trat erst nach wochenlangem Schütteln eine geringe Oxydation ein. Die Ggw. von Stickstoffoxyden ruft unter allen Umständen katalytische Beschleunigung hervor. Welche Bedeutung hierbei den einzelnen Stickstoffverbb. zuzuerkennen ist, ließ sich nicht entscheiden. Die Verhältnisse sind sehr kompliziert, da die entstehende Nitrosylschwefelsäure ihrerseits wieder hydrolysiert wird. Quantitative Versuche über die Zers-gschw. reiner Nitrosylschwefelsäure bei 25° in Schwefelsäure-Wassergemischen ergaben, daß in konz. H_2SO_4 die Hydrolyse meßbar langsam, in verd. jedoch so rasch verläuft, daß nur die Entweichungsgschw. des gasförmigen Stickoxyds aus der übersättigten Lsg. gemessen wird. Trautz untersuchte ferner das Gleichgewicht, welches bei Einwirkung von NO auf eine Lsg. von HNO_3 in H_2SO_4 entsteht und bei welchem außer den genannten Stoffen noch die Molekeln NO_2, HNO_2, $HSNO_5$ beteiligt sind. Der sinnreich konstruierte App. sowie die sehr verwickelte Analysen- und Berechnungsmethode können im Ref. nicht wiedergegeben werden. Die Gschw. des Rk-verlaufes konnte ihrer Größe wegen nicht verfolgt werden. Die Temp. wurde zwischen 20° und 80° variiert. Auf eine Diskussion der Versuchsergebnisse vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes wurde verzichtet, weil bei den angewandten Konzz. die Lsg-gesetze keine Gültigkeit haben und der Diss-zustand der einzelnen Molekeln unbekannt ist. Der Einfluß der Temp. und des Schwefelsäuregehaltes auf die Konzz. der einzelnen Stoffe wurde graphisch dargestellt. Der Gehalt an HNO_2 und NO nimmt mit steigender Temp. ab. Für ersteres ist der Unterschied in wäss. Lsgg.

geringer als in stark schwefelsauren. Der Differentialquotient $\frac{dC_{HNO_3}}{dC_{H_2SO_4}}$ ist bei konst. Temp. bis 30% H_2SO_4 klein, steigt aber dann plötzlich stark an. Der Quotient $\frac{dC_{NO}}{dC_{H_2SO_4}}$ nimmt bei 23° ständig mit wachsendem H_2SO_4-Gehalt ab, bei 63,5° erreicht er ein Minimum bei etwa 42%, bei 82° ebenfalls, geht aber dann durch ein Maximum hindurch. Die Konz. von NO_2 erreicht in wäss. HNO_3-Lsg. bei 60° ein Maximum, in schwefelsaurer Lsg. fehlt dies und die Konz. steigt ständig mit der Temp. Erhöhung der H_2SO_4-Konz. ruft bei konst. Temp. ähnliche Veränderungen hervor wie auf den Gehalt von NO. In sehr starkem H_2SO_4 (93%) entsteht neben Nitrosylschwefelsäure auch Stickoxyddisulfosäure $NO(HSO_3)_2$. Diese Säure entsteht auch stets bei der Darst. von NO aus Nitrosylschwefelsäure mit Hg. Auch bei der Einwirkung von SO_2 auf Nitrosylschwefelsäure in einer Lsg. von 80% H_2SO_4 entsteht sie unter Entw. von NO nach den Gleichungen

$$2\,NO_2SO_3H + 3\,SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NO(SO_3H)_2 + H_2SO_4$$
$$NO(SO_3H)_2 + 2\,NO_2SO_3H + 2\,H_2O \rightarrow 3\,NO + 4\,H_2SO_4.$$

Bewiesen wurde diese Rk. ferner durch Eintragen von stickoxyddisulfosaurem Kalium — $NO(SO_3K)_2$ — in einer Lsg. von $HSNO_5$ in 70proz. H_2SO_4. Es entwich nur NO und die Lsg. enthielt nach dem Schütteln nur noch überschüssige Nitrosylschwefelsäure. Diese Rk. wird begünstigt durch steigende Temp. und Wasserkonz.; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß sie auch in den Kammern eine wesentliche Rolle spielt, doch fehlt hierfür jeder strenge Beweis. Trautz faßt seine eigenen und frühere Versuche zu folgenden Schlüssen über die Theorie des Bleikammerprozesses zusammen: Es ist nachgewiesen, daß nicht die gesamte H_2SO_4 durch Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure entstehen kann, da diese im Glover-Turm in der relativ konz. Säure zu langsam verläuft. Hier muß sie also auf anderem Wege erfolgen. Von den vielen möglichen sind die wahrscheinlichsten der über die Stickoxyddisulfosäure führende oder die gleichzeitig erfolgende Bildung und Zers. von Nitrosylschwefelsäure. Außerdem können jedoch noch andere Rkk. stattfinden, und es scheint fast unmöglich exakt festzustellen, welcher von ihnen die wesentliche Rolle zukommt, da sie fast alle unmeßbar rasch verlaufen. Man wird derjenigen Theorie den Vorzug geben, welche aus möglichst wenig Eigentümlichkeiten der in Rede stehenden Stoffe möglichst viele der nachweislich eintretenden Rkk. abzuleiten gestattet.

F. Raschig bespricht ausführlich in einem Vortrage auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker seine schon vor

17 Jahren veröffentlichte Theorie (s. S. 654) und sucht sie durch neue Versuche zu stützen.[1] Die von ihm als Zwischenprodukt angenommene Nitrososulfosäure $ON \cdot SO_3H$ darzustellen, ist noch nicht gelungen, doch sprechen eine große Anzahl von Reagenzglasversuchen, die im Ref. nicht alle wiederzugeben sind, dafür, daß schweflige Säure und salpetrige Säure in der von Raschig angenommenen Weise zusammen reagieren. Auch einige von Divers erhobene Einwände können nicht als stichhaltig angesehen werden. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß je 1 Mol. salpetrige Säure mit 1 Mol. schweflige Säure zusammentreten. Die so gebildete Nitrososulfosäure zerfällt sofort mit Wasser zu Schwefelsäure und einem stickstoffhaltigen Rest NOH. Dieser könnte einerseits mit Wasser reagieren unter Bildung von N_2O, andererseits könnten zwei Gruppen zusammentreten zur untersalpetrigen Säure $(NOH)_2$. Beides tritt nicht ein: die Lsg. entfärbt nämlich Permanganat, mithin kann sie kein N_2O enthalten, und zeigt nicht die Rkk. der untersalpetrigen Säure. Vielmehr bleibt die Verb. NOH, das Nitroxyl, in der Kälte bestehen. In der Wärme entsteht dagegen N_2O. Auch durch Reduktion von salpetriger Säure mit Zinnchlorür kann Nitroxyl erhalten werden. Das aus Zinnchlorür dargestellte Nitroxyl wirkt auf salpetrige Säure nicht ein, auch nicht bei Ggw. von H_2SO_4, ebensowenig das aus schwefliger Säure dargestellte bei Abwesenheit von H_2SO_4. Letzteres reagiert dagegen in schwefelsaurer Lsg. momentan mit HNO_2 unter Bildung von NO, und dieses wird durch den Sauerstoff der Lsg. sofort wieder zu salpetriger Säure oxydiert usw. Eine solche Lsg. stellt also eine Bleikammer im Wasserglase dar. Der Unterschied zwischen Zinnchlorür und schwefliger Säure wird dadurch erklärt, daß im letzteren Falle die Nitrososulfosäure durch die Ggw. der H_2SO_4 vor dem Zerfall zu Nitroxyl geschützt wird und selbst mit der überschüssigen salpetrigen Säure unter Bildung von H_2SO_4 und NO reagiert. Es ließ sich zeigen, daß auch HCl den Zerfall der Nitrososulfosäure hemmt. Schließlich diskutiert Raschig die Frage, ob in der Bleikammer im Sinne der Theorien von Engler, Bach und Manchot auch Übersalpetersäure bei der Oxydation der Nitrososulfosäure entsteht, und kommt zu dem Resultat, daß diese Verb. für die Erklärung des Bleikammerprozesses nicht in Betracht kommt.

Gegen diesen Vortrag von Raschig erhebt Lunge schwerwiegende Einwendungen.[1] Er habe schon Raschigs erste Ver-

1) Z. angew. Chem. 17. 1398; cf. auf Lieb. Ann. 241. 161.
2) Z. angew. Chem. 17. 1659.

öffentlichung einer vernichtenden Kritik unterzogen[1], ohne daß Raschig jemals diese zu widerlegen versucht hätte. Es sei nicht statthaft, Versuche in verd. wässerigen Lsgg. ohne weiteres auf Bleikammerbedingungen zu übertragen. Ferner sei Raschigs Theorie unhaltbar, weil sie die beiden Stickstoffverbb. überhaupt nicht erwähnt, die in jeder Bleikammer massenhaft vorkommen, nämlich die Nitrosylschwefelsäure und das Stickstoffdioxyd. Aus salpetriger Säure und schwefliger Säure entsteht nicht Nitrososulfosäure, sondern durch gleichzeitige Oxydation mit Hilfe der in großem Überschuß vorhandenen Luft Nitrosylschwefelsäure. Das abgespaltene NO schließlich wird nicht zu salpetriger Säure, sondern zu NO_2 oxydiert, denn es ist bekannt, daß NO mit überschüssigem Sauerstoff und Wasser quantitativ in Salpetersäure übergeht. Raschigs Gleichungen seien daher teils unbewiesen, teils falsch.

Raschig bestreitet in seiner Entgegnung[2], daß Nitrosylschwefelsäure massenhaft in jeder Bleikammer vorkomme. Diese Säure sei bestenfalls ein beständiges Nebenprodukt. Außerdem fehle der Nachweis, daß die in den Kammern abtropfende Schwefelsäure mit 0,03 % N_2O_3 als Lsg. von Nitrosylschwefelsäure und nicht als einfache Lsg. von salpetriger Säure in Schwefelsäure aufzufassen sei. (Dieser Nachweis läßt sich ebenso schwer wie z. B. der von Hydraten in wässeriger Lsg. führen. Ref.) Lunge nimmt im Gasraum ein Gemenge von NO und NO_2 an, während Vf. die Bildung von N_2O_3 für erwiesen hält. Es sei zwar richtig, daß NO durch überschüssigen Sauerstoff quantitativ zu NO_2 oxydiert wird. Durch neue Versuche wird jedoch gezeigt, daß diese Oxydation zunächst rasch zu N_2O_3 führt und dieses dann langsam zu NO_2 weiteroxydiert wird. Die Annahme einer unmittelbaren Oxydation von schwefliger und salpetriger Säure in gemeinsamer Lsg. zu Nitrosylschwefelsäure lege diesen beiden Stoffen eine neue Eigenschaft zu, die ihnen einzeln nicht zukommt, und sei daher zu verwerfen. NO_2 entsteht nur in den kälteren Teilen der Kammern, wo die Rk. erschlafft und nur noch spärliche Tropfen einer verd. Schwefelsäure entstehen.

Divers referiert vor der Society of Chemical Industry[3] über die Polemik zwischen Raschig und Lunge, ohne eine entschiedene Stellung zu nehmen.

Dem Ref. scheint, daß die kritische Beleuchtung der von den genannten Forschern aufgenommenen Streitfragen vom physikalisch-

---

1) Ber. **21**. 67, 3223.
2) Z. angew. Chem. **17**. 1777.
3) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1178.

chemischen Standpunkte von **Trautz** schon zum Teil vorweg genommen wurde. Bei dem gegenwärtigen Stande der Forschung läßt sich eine bindende Entscheidung nicht herbeiführen.

Es ist eine oft diskutierte Streitfrage, wie der ständige Verlust an Stickstoff in der Bleikammer zu erklären ist, ob er auf die Bildung nicht mehr oxydierbarer Formen (N, N_2O, NH_3) oder auf ungenügender Oxydation und Absorption des NO beruht. Die Entscheidung konnte nicht herbeigeführt werden, weil die chem. Analyse der die Kammern verlassenden sehr verd. Gase schwierig ist. Diese Analyse führte J. K. H. **Inglis** auf Vorschlag von W. **Ramsay** durch fraktionierte Destillation der Gase aus.[1] Laboratoriumsversuche ergaben, daß beim Abkühlen auf — 185° mittels fl. Luft N_2O, CO_2, SO_2, NO_2 und H_2SO_4-Dampt vollständig als feste Körper kondensiert und von N und O getrennt werden. Die Menge NO, die in diesen Gasen noch enthalten ist, kann aus dam Dampfdruck des NO bei — 185° berechnet werden. Die Versuche mit Kammergasen im großen ergaben 4 Fraktionen, nämlich 1. von N + NO, 2. von $N_2O + CO_2$, 3. von SO_2, 4. von NO_2 und H_2SO_4. 1. bis 3. wurden wie üblich analysiert. 4. wurde mit $Ba(OH)_2$ titriert, das gebildete $BaSO_4$ gewogen und NO_2 aus der Differenz berechnet. Die Resultate waren folgende: Aus dem Totalstickstoffverlust (3% des verbrannten Schwefels) wurde berechnet, daß die Gase 0,1% gebundenen N enthalten müßten. Sie enthielten 0,002% N_2O, 0,04% NO und 0,03% NO_2. 70% des Gesamtverlustes (NO + NO_2) beruht also auf der ungenügenden Wirksamkeit des Gay-Lussac-Turmes. Der Verlust ist daher als ein mechanischer und nicht als chem. zu bezeichnen.

Eine Reihe von Mitteilungen und Patenten beschäftigt sich mit der technischen Vervollkommnung des Bleikammerprozesses. Th. **Meyer** faßt seine früheren Abhandlungen und Erfahrungen zusammen in einer Schrift über das **Tangentialkammersystem für die Schwefelsäurefabrikation**, in welcher er die Überlegenheit seiner Tangentialkammern über die ältern Kammern nachzuweisen sucht. Demgegenüber heben E. **Hartmann** und F. **Benker**[2] die Schäden dieser Neuerung hervor und glauben, mit den Oblongkammern ebenso billig arbeiten zu können, wenn diese nur mit allen Neuerungen ausgerüstet sind.

Die Frage nach der Temp-regelung in den Kammern wird von H. **Rabe** erörtert.[3] Ein von ihm konstruierter Fl-verteiler verhindert

1) J. Soc. Chem. Ind. 23. 643. 2) Z. angew. Chem. 17. 554. 3) Ib. 17. 8.

lokale Überhitzung. Um die Oberfläche der Türme zu vergrößern, hat derselbe Vf. sogenannte Winkelkörper konstruiert[1], die bei gleichem Turmvolumen eine Versechsfachung der Oberfläche bewirken.

Zur Verbesserung der Wasserversorgung werden nach einem Franz. Patent[2] die Röstgase zunächst durch Schwefelsäure von dem ihm etwa beigemengten SO_3 befreit und unter Kühlung komprimiert. Den sich ausdehnenden Gasen wird dann Gelegenheit gegeben durch Wasser zu streichen und mit Wasserstaub vermengt in die Kammern einzutreten.

Ein originelles Verfahren, welches den Salpeter sparen will, wird von einem Engl. Patent angegeben.[3] In einer Ozonröhre wird Luft unter Druck und gleichzeitiger Kühlung der intermittierenden elektrischen Entladung bei Spannungen bis 8000 Volt ausgesetzt. Hierbei entstehen Stickstoffoxyde und Ozon. Das Gemenge wird dann in Rk-türme geleitet, in denen es mit den Röstgasen zusammentrifft und diese zu H_2SO_4 oxydiert.

Kontaktverfahren.

F. W. Küster veröffentlicht nach Versuchen von Franke und Geibel Beiträge zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren.[4] Im Anschluß an die Verhältnisse der Technik wurde mit strömenden Gemischen von SO_2 und O_2 gearbeitet. Durch eine sinnreiche Vorrichtung wurde ein Glockengasometer mit Hg als Sperrfl. konstruiert, der die SO_2 stets unter konst. Druck hielt. Zum Heizen des Kontaktrohres diente ein elektrischer horizontaler Röhrenofen von 80 cm Länge. Die Temp. konnte in ihm über eine Strecke von 60 cm konst. gehalten werden. Zur Absorption der Gase diente in bekannter Weise eine Jod-Jodkaliumschlange. Die merkwürdige Erscheinung, daß SO_3 nur in 98proz. H_2SO_4 vollständig absorbiert wird, erklärt sich daraus, daß nur aus dieser Säure wegen ihres geringen Wassergehaltes keine Nebel von H_2SO_4 mit fortgerissen werden. Die Absorption von SO_3 selbst ist auch in verdünnterer Säure vollständig.

Als Kontaktsubstanz kam zunächst Vanadinpentoxyd zur Verwendung.[5] Diese Substanz ist bei 450° in lufttrockenem Zustande sehr wenig wirksam. Werden die Gase durch konz. H_2SO_4 getrocknet, so steigt der Umsatz allmählich, bis schließlich ein Umsatz von 84% erzielt wird. Trocknung mit P_2O_5 dagegen ruft wieder eine Verschlechterung der Ausbeute hervor. Diese Veränderungen

1) Z. angew. Chem. **17**. 78.
2) Franz. Pat. Nr. 342117.
3) Engl. Pat. Nr. 1755.
4) Z. anorg. Chem. **42**. 453.
5) Jahrb. **9**. 508.

gelten natürlich nur für die Gschw. der Umsetzung, nicht aber für das event. zu erreichende Gleichgewicht. Dieses wird nur langsam erreicht, selbst mit schwefelsäure-trocknen Gasen bei 450° erst, wenn dieselben 75 Minuten in Berührung mit der Kontaktmasse sind. Für die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temp. wird folgende Tabelle gegeben:

	% SO_3		% SO_3
350°	(22,7)	650°	86,6
400°	(46,5)	700°	76,6
450°	99,2	750°	? 56,7
550°	95,5	800°	? 42,6.

Versuche mit Eisenoxyd sind auch von Lunge und Politt ausgeführt worden[1], doch scheinen diese Autoren das Gleichgewicht nicht erreicht zu haben. Die Versuche wurden daher wiederholt mit Fe_2O_3, welches aus reinem $Fe_2(SO_4)_3$ dargestellt wurde. Bei 605° stellte sich das Gleichgewicht erst ein, wenn die Gase 5 Std. lang im Ofen verblieben. Dann wurde ein Umsatz von 79,2 % SO_3 gefunden. Wurde das Eisenoxyd durch Sublimation von As_2O_3 mit diesem vermengt, so sank zunächst seine katalytische Wirksamkeit, erholte sich jedoch dann wieder. Erhöhter Arsengehalt wirkte noch stärker giftig. Ein Rohr, das zur Hälfte mit reinem, zur Hälfte mit durch As_2O_3 verdorbenem Fe_2O_3 gefüllt war, wirkte so, als ob es nur das erstere enthielte. Die katalytische Wirksamkeit von Fe_2O_3 wird durch undefinierbare Einflüsse stark beeinträchtigt.

G. Lunge und K. Reinhardt setzen die oben erwähnte Arbeit von Lunge und Politt fort.[2] Auch sie bedienen sich des elektrischen Röhrenofens, behalten aber im übrigen die frühere Anordnung bei. Die Wirksamkeit von reinem Fe_2O_3 beginnt bei 400° merklich zu werden und erreicht ein Maximum von 70 % Umsatz bei 625°. Trocknung der Gase durch H_2SO_4 oder P_2O_5 übt keinen Einfluß aus. Mit As_2O_3 beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselbe Ausbeute wie reines Fe_2O_3. Die Werte liegen jedoch wesentlich höher als die von Lunge und Politt erhaltenen. (Aus alle dem scheint hervorzugehen, daß die Vff. das Gleichgewicht nahezu erreicht haben. Ref.) Auch Ferriarsenat, das auf nassem Wege dargestellt wurde, ergab dieselbe Ausbeute, dagegen wirkte Ferriarsenit weniger günstig. Auch reine As_2O_3 katalysiert stark, jedoch erst bei etwas höherer Temp. Geringe Bei-

1) Z. angew. Chem. 15. 1105; Jahrb. 9. 505.
2) Z. angew. Chem. 17. 1014.

mengungen von CuO zum Fe_2O_3 sind ohne Einfluß, größere Mengen wirken vergiftend. Die katalytische Kraft von reinem CuO, Jenaer Glas, Porzellan ist gering, größer die von SiO_2, sowohl von Bergkristall wie von amorphem Quarzglas. Mit diesen kann man jedoch im Maximum bei 700° 10 % Umsatz erhalten (sc. unter den gewählten Versuchsbedingungen. Ref.). Die Fig. 119 enthält eine Zusammenstellung der Resultate. (Temp. = X-Achse, Umsatz = Y-Achse.)

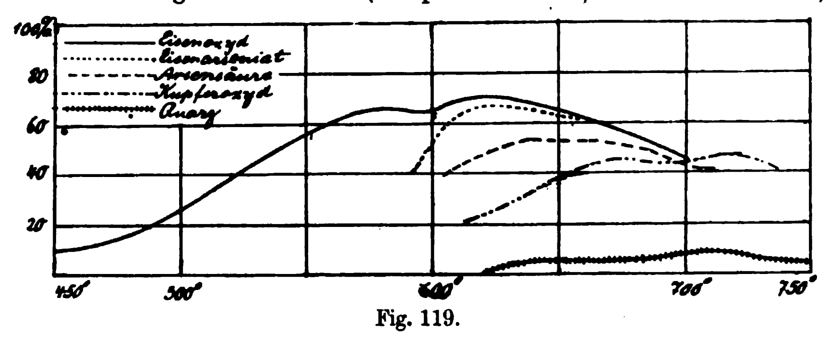


Fig. 119.

Wie im Vorjahre beschäftigen sich wieder eine Reihe von Patenten mit der apparativen Vervollkommnung des Kontaktverfahrens. Um zu große Erhitzung zu verhüten, vermischt H. S. Blackmore[1] die Rk-gase mit indifferenten verdünnenden Gasen. W. P. Thompson[2] heizt den Rk-raum nicht von außen, sondern läßt die heißen Gase in einem Raum reagieren, der von einer kühlenden Atmosphäre umgeben ist. Von diesem ersten Raum treten die Gase in einen zweiten, welcher sich im Innern des ersten befindet und durch die Rk-wärme selbst geheizt wird. W. Kauffmann[3] bringt die Röstgase bei mäßiger Hitze in Berührung mit dem Kontaktkörper, kühlt sie in einem zweiten Raum durch entgegenstreichende neue Röstgase ab und beendet in einem dritten Raum die Oxydation bei tieferer Temp.

Ein neues Verfahren, verdorbene Kontaktmasse zu reaktivieren, ist der Bad. Anilin- und Sodafabrik patentiert worden.[4] Trockne SO_2 oder Gemenge von ihr mit sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gasen werden über die inaktive Kontaktmasse geleitet. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man keine fremden Stoffe einzuführen braucht.

Lunge und Politt haben sich auf Grund ihrer Erfahrungen (s. oben) den Gebrauch arsenhaltiger Abbrände patentieren lassen.[5]

1) U. S.-Pat. Nr. 769585.
2) Engl. Pat. Nr. 12919.
3) Franz. Pat. Nr. 337424.
4) D. R.-Pat. Nr. 148196.
5) U. S.-Pat. Nr. 758844.

Ein neues Verfahren, Schwefelsäure darzustellen, ist vom Konsortium für elektrochemische Industrie eingeführt worden.[1] Chlor, schweflige Säure und Wasser reagieren momentan miteinander. Sind die Gase in äqu. Verhältnissen gemischt, so entsteht fast reine H_2SO_4 und reine HCl. Um dieses Äqu-verhältnis festzuhalten, werden die Gase an einer Pt-Elektrode vorbei durch Wasser geleitet und deren EMK gegen eine konst. Elektrode gemessen. Im Falle, daß eines der Gase im Überschuß vorhanden ist, tritt das entsprechende Oxydations- oder Reduktionspotential des Cl oder der SO_2 auf.

Die United Alkali Co. Ltd. oxydiert H_2S bei Ggw. von Pt durch Luft zu H_2SO_4.[2] Die H_2S enthaltenden Gase, z. B. die Abgase des Chance-Prozesses, die 1,5 Vol-Proz. H_2S und ebensoviel SO_2 enthalten, werden mit Luft gemischt und auf etwa 540° erhitzt. Dann beträgt die Ausbeute ca. 90 %.

Von anderen Gasrkk., welche durch einen Kontaktkörper technisch verwertbar werden, ist ein Verfahren von Woltereck[3] zu erwähnen, Cyanwasserstoff aus NH_3 und flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temp. darzustellen. Die Gase müssen lufttrocken sein und freien Wasserstoff enthalten; als Kontaktkörper dient platinierter Bimsstein. Die Temp. muß um so höher liegen, je komplizierter der Kohlenwasserstoff ist. Ein geeignetes Gemisch besteht z. B. aus 1 Teil NH_3 und 2 Teilen Wassergas.

Ein Franz. Patent[4] hat zum Gegenstand das schon im Vorjahre besprochene Verfahren Ostwalds, NH_3 durch Luft bei Ggw. von Fe_2O_3 oder den Oxyden anderer Schwermetalle zu Stickstoffoxyden zu oxydieren.[5]

Die katalytische Zers. des NH_3 und org. Verbb. benutzt H. B. Pulsifer zur Darst. von ammoniakfreiem reinem Wasser.[6] Wasserdampf wird über platinierten, auf Rotglut erhitzten Asbest geleitet. Andere Kontaktsubstanzen wirken mehr oder weniger in gleich befriedigender Weise, doch erfordern sie gewöhnlich die Ggw. von Luft, welche bei Anwendung von Pt nicht erforderlich ist.

Die Westdeutschen Thomasphosphatwerke stellen NH_3 auf synthetischem Wege dar.[7] Bei Ggw. von Pt geht die Rk. $2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$ vor sich; sie ist jedoch nur dann zur Darst. von NH_3 zu verwerten, wenn man ein billiges Wasserstoffgemisch verwendet. Als solches eignet sich Mischgas (Dawson-Gas)

1) Franz. Pat. Nr. 335496.
2) D. R.-Pat. Nr. 157589.
3) D. R.-Pat. Nr. 151130.
4) Franz. Pat. Nr. 335229.
5) Jahrb. 10. 651.
6) J. Am. Chem. Soc. 2. 1387.
7) D. R.-Pat. Nr. 157287.

oder Wassergas. Die Ggw. des CO bedingt jedoch das Entstehen von Ammoniumformiat, welches nur dadurch verhütet werden kann, wenn man das System gut kühlt und die Temp. nicht über 80° steigen läßt. Eine gleichzeitige dunkle elektrische Entladung erleichtert die Rk.

George F. Jaubert hat ein Verfahren zur Darst. von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen angegeben.[1] Bei der Einwirkung von Eisen- oder Manganoxydulsalz und Cu-, Co- oder Ni-Salz auf Chlorkalklsg. oder -brei wird schon in der Kälte der Chlorkalk quantitativ unter Sauerstoffentw. zersetzt. Auffallend ist, daß nur die gemeinsame Wirkung je zweier dieser Salze die Zers. hervorruft. Fe- oder Mn-Salz allein oder miteinander vermengt zersetzen den Chlorkalk nicht, selbst wenn der Kontakt mehrere Tage dauert, ebensowenig tun dies Cu-, Ni- oder Co-Salze allein. Bei gemeinsamer Ggw. wirken Cu-Salze günstiger als Co- und Ni-Salze. Ein Gemisch von Fe- und Cu-, oder von Mn- und Cu-Salzen eignet sich auch wegen des Preises dieser Rohmaterialien am besten für den Großbetrieb.

Eine Vervollkommnung des schon im Vorjahre beschriebenen[2] Katatypieverfahrens veröffentlicht dessen Erfinder O. Gros.[3] Das katalysierende Ag-Bild verändert sich allmählich, und es ist daher erwünscht, das Ag durch einen beständigeren Katalysator zu ersetzen, z. B. durch eine höhere Sauerstoffverb. des Mn. Hierzu eignet sich eine Lsg. von Manganiphosphat, oder eine Lsg. des braunen N. aus Manganosalz und $KMnO_4$ in z. B. alkalischer Tartratlsg. Das Ag-Bild wird mit Ferricyankalium, einer solchen Manganilsg. und etwas Säure behandelt, bis die Schwärzung vollständig verschwunden ist. Dann wird es gewaschen und mit Ferricyankalium und NaOH behandelt, wobei das Bild in brauner Farbe entsteht und sich dann sehr gut zur katalytischen Vervielfältigung mittels H_2O_2 eignet. Läßt nach längerem Gebrauch die katalytische Wirksamkeit nach, so kann sie durch Behandeln mit NH_3-Dämpfen regeneriert werden.

Eine technische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hat G. Bodländer gezogen und auf der Naturforscherversammlung zu Breslau vorgetragen[4]; nämlich die Theorie der Kaustizierung. Diese verläuft als eine umkehrbare Rk. nach der Gleichung

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\,KOH + CaCO_3$$

nur bis zu einem Gleichgewicht. In wäss. Lsg. sind bei Ggw. von festem $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ als Bodenkörper deren aktive Massen

1) D. R.-Pat. Nr. 157171.
2) Jahrb. **10**. 651.
3) D. R.-Pat. Nr. 157411.
4) S. auch Z. Elch. **11**. 186.

konst. und das Massenwirkungsgesetz nimmt die Form an $\frac{(OH')^2}{CO_3''} = K$.
Die Konst. K ist gleich dem Verhältnis der Lsl-produkte von Calciumhydroxyd und -karbonat. Der experimentell bestimmte Wert differierte aber von dem berechneten, weil sich offenbar bei der Kaustizierung eine unbeständige Modifikation von amorphem $CaCO_3$ bildet, deren Lsl-produkt größer ist, als das von Kalkspat. Die Ausbeute an Alkali wird, wie die Theorie erwarten läßt, durch Druck nicht verbessert, auch Temp-erhöhung hilft nur wenig. Dagegen muß sie größer werden, wenn man an Stelle des slsl. Calciumhydroxydes das leichtlöslichere Hydroxyd von Ba oder Sr benutzt, weil ja dann nach obiger Gleichung die Hydroxylionenkonz. vermehrt werden kann. Besonders Strontiumhydroxyd ist zu empfehlen, weil dieses ein sehr slsl. Karbonat bildet. Technisch empfiehlt es sich, die Hauptmenge der Karbonate mit Ätzkalk zu kaustizieren und dann in die abgezogene klare Lsg. $Sr(OH)_2$ einzutragen, wodurch die Kaustizierung praktisch vollständig wird. Für $Ca(OH)_2$ berechnet sich die Konst. K zu $2 \cdot 10^3$ bei 18^0, für $Sr(OH)_2$ zu etwa $2 \cdot 10^5$, also 100 mal größer.

Von erheblichem Interesse für die Technik ist schließlich die Theorie des Hochofenprozesses, über die R. Schenck vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus berichtet.[1] Auf Grund der Untersuchungen von Baur und Glaessner über das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Eisen und Kohlenoxyd, Eisenoxydul[2], und von Schenck und Zimmermann über das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Kohlenstoff bei Ggw. von metallischem Eisen, Mangan, oder Nickel als Katalysator[3] läßt sich die Zus. der Gichtgase bei Kenntnis der Tempp. berechnen. Ferner kann das schädliche „Hängen“ der Öfen, d. h. die Absch. großer Massen fein verteilten Kohlenstoffs, und die hiermit verbundene Oxydation des metallischen Fe durch Temp-regelung verhindert werden. Der Hochofenprozeß ist ein markantes Beispiel für die Möglichkeit der Vervollkommung uralter technischer Prozesse durch die moderne Gleichgewichtslehre.

1) Z. Elch. **10**. 307.
2) Z. physik. Chem. **43**. 354; Jahrb. **10**. 123.
3) Ber. **36**. 1231; Jahrb. **10**. 108, 124.

Metalle.

Alkalimetalle.

Das im Jahrb. 1903 beschriebene und in Parallele zu den zwei wichtigsten Na-Gewinnungsverfahren gestellte Verfahren von H. Becker[1] hat eine Kritik durch Le Blanc auf Grund von Versuchen von C. F. Carrier erfahren.[2] Besonders wurde die Bedeutung des Beckerschen Vorschlages, als Elektrolyt Ätznatron mit Zusatz von kohlensaurem Natron oder anderen Salzen zu verwenden, untersucht und hierbei gefunden, daß diesem Zusatz höchstens eine die Qualität

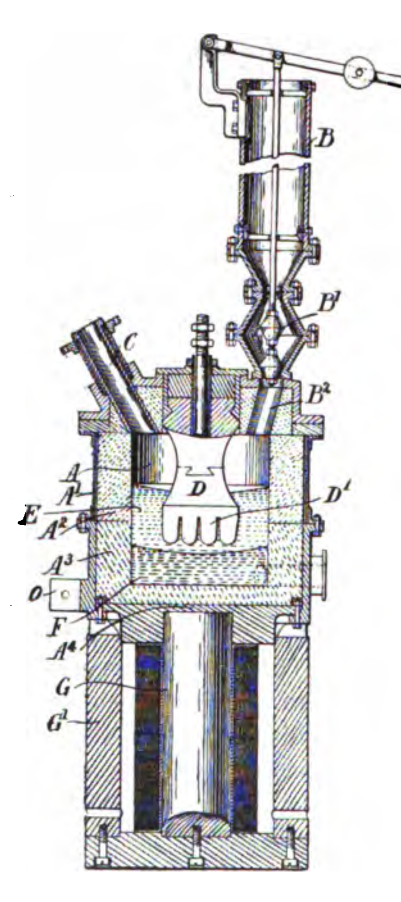


Fig. 120.

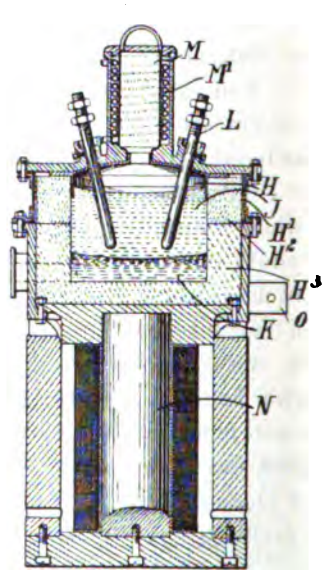


Fig. 121.

des NaOH-Elektrolyten verschlechternde Wirkung zukommt. Die Elektrolyse eines Gemisches von Ätznatron und Natriumkarbonat mit bis 60 % Karbonat zwischen 260 und 630° und bei Stromdichten bis 2,5 Amp. pro qcm ergab keine Bildung von CO_2.

1) Jahrb. **1903**. 645. 2) Z. Elektroch. **10**. 568 (1904).

Das Prinzip der Quecksilberzwischenelektrode, das sich nach Überwindung enormer Schwierigkeiten in der Praxis der Elektrolyse wäss. Alkalichloridlsgg. nun bewährt, will E. Ashcroft[1] auf die Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride anwenden. Als Zwischenelektrode dient hier geschmolzenes Blei, im Anodenraum ist geschmolzenes Alkalichlorid und im Kathodenraum geschmolzenes Alkalihydrat Elektrolyt. Um die Bleialkalilegierung vom Anodenraum nach dem Kathodenraum zu bringen, wird der im Engl. Pat. Nr. 12083 vom 27. Mai 1903 gemachte Vorschlag verwendet, nämlich die Bewegung eines Elektrolyten oder einer Mittelelektrode durch Kraftlinien senkrecht zur Stromrichtung. Fig. 120 u. 121 veranschaulichen die Idee des Erfinders.

A_3 und H_3 ist Kohleauskleidung, A_4 ein Kupferboden, A_2 und H_2 Tonauskleidung, letztere entfällt, wenn Alkalihydrat Elektrolyt sei, D ist Anode, C Chlorstutzen, $F = K$ die Mittelelektrode, M ein kühlbares Sammelgefäß für das Alkalimetall.

Ergänzungen dieses komplizierten und praktisch wohl kaum ausführbaren App-vorschlages finden sich unter Patente, von Ashcroft selbst und Andersson.

Über eine Mitteilung von L. Stockem[2] über Alkali- und Erdalkalimetalle und ihre geschmolzenen Halogensalze ist auf S. 496 bereits Erwähnung getan. An dieser Stelle erscheint noch folgendes bemerkenswert: Ca ist bei gewöhnlicher Temp. edler als Na, bei höheren Tempp. ist Ca stärker als Na, so daß sich Na durch Einwirkung von Ca auf NaCl herstellen läßt, während der umgekehrte Vorgang nicht möglich ist. Fischers Vorrichtungen, das Na aus dem Kathodenraum zu entfernen, erwiesen sich als erfolglos wegen zu großer die Lsg. des Na in NaCl begünstigender Kathodenräume.

Wegen Absch. von Li aus nichtwäss. Lsgg. sei auf S. 484 verwiesen.

Patente.

E. A. Ashcroft, Weston, Runcorn, Cheshire. Engl. Pat. Nr. 17640 vom 14. Aug. 1903. Darst. von Alkalimetallen. Durch Elektrolyse einer Alkalichloridlsg. mit Hg als Kathode wird ein Amalgam erhalten, das als Anode in einem schmelzflüssigen Bade verwendet wird.

Danckwardt. Am. Pat. vom 15. Dez. 1903. Gewinnung von Alkalimetallen neben Alkalicyanid durch Verschmelzen von Alkalinitrit mit Carbid unter Zuschlag einer O-freien Alkaliverb.

$$2\,NaNO_2 + 3\,CaC_2 + 6\,NaF = 2\,NaCN + 4\,CO + 6\,Na + 3\,CaF_2.$$

Parker. Engl. Pat. Nr. 19196 von 1903. Darst. von metallischem K und Na.

---

1) Engl. Pat. Nr. 12377 von 1903; Metallurgie 1. 52 (1904).

2) Metallurgie 1. 20 (1904).

R. F. Andersson. D. R.-Pat. Nr. 158590 vom 2. Dez. 1902. Alkalichloridelektrolyse mit flüssiger Kathode, wobei das sie bewegende Magnetfeld durch Pole erzielt wird, die entgegen dem Am. Pat. Nr. 652761 nicht in den Elektrolyten eintauchen, sondern in Taschen oder Vertiefungen des Gefäßes angebracht sind.

H. S. Blackmoore, Mount Vernon N. J. Am. Pat. Nr. 759799 vom 10. Mai 1904. Elektrolytischer App. für Gewinnung von Bleinatrium und dessen Verarbeitung. In einen mit geschmolzenem Blei gefüllten Eisenkessel wird eine Anodenglocke gesteckt. Diese enthält die Graphitanode und den geschmolzenen Elektrolyten und am unteren in das Blei tauchenden Ende ein Eisendrahtnetz, auf welchem als Diaphragmen Magneteisenstein- oder Ferrosiliciumbrocken liegen. Das entstehende Bleinatrium soll sich nun auf der Oberfläche des Bleibades gleichmäßig verbreiten und wird durch einen mittels perforierten Röhren in das Blei eingeführten Strom von geschmolzenem NaOH in Na_2O übergeführt, das auf NaOH weiterverarbeitet werden kann. (App. und Verfahren dürften kaum eine Ausführung erleben. Der Ref.)

Erdalkalimetalle.

In seiner, im vorigen Kapitel erwähnten Mitteilung verweist L. Stockem auf seinen App.[1] zur Ca-Herst. und auf den schwerwiegenden Fehler früherer Experimentatoren, heiße Kathoden bei der Ca-Herst. zu verwenden. Hier ist die Existenz eines $CaCl_2$ nachgewiesen, und muß die Kathodentemp. möglichst unter dessen Bildungstemp., also sehr niedrig gehalten werden.

Über die Anordnungen von Rathenau und Goodwin für die elektrolytische Ca-Herst. finden sich Einzelheiten auf S. 492.

Patente.

Elektrochem. Werke, Berlin. D. R.-Pat. Nr. 155433 vom 10. Mai 1903 ab, ausgegeben 30. Sept. 1904. Verfahren der elektrolytischen Darst. von Erdalkalimetallen, namentlich von Ca, auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührungselektrode, an welcher das ausgeschiedene Metall zum Erstarren gebracht wird, im Laufe des Verfahrens ganz allmählich angehoben wird, so daß das Metall zu einem sich stets vergrößernden festen Körper anwächst, der seinerseits weiter als Berührungselektrode dient.

O. Ruff und W. Plato, Berlin. D. R.-Pat. Nr. 153731 vom 25. Juni 1902, ausgegeben 28. Juli 1904. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Ca aus $CaCl_2$, dadurch gekennzeichnet, daß das $CaCl_2$ in Gemisch mit anderen Calciumsalzen, z. B. Calciumfluoried, zur Verwendung kommt.

Erdalkalimetalle.

Aluminium.

Die Verfahren von Hall und Héroult zur elektrolytischen Herst. von Al aus in Fluoriden gelöster reiner Tonerde, welche sich

1) Z. Elektroch. 8. 757 (1902); Borchers Elektromet. 3. Aufl.; Jahrb. **1902**. 512.

im wesentlichen nur noch durch kleine Abweichungen am Bäderbau und Betrieb unterscheiden[1], haben auch im Berichtsjahr ihre Stellung als die einzigen technisch angewendeten Verfahren behauptet.

Eine unter Mitwirkung der Società Elettro-Chimica Volta, der Dresdner Bank und der Firma Beer, Sondheimer & Co. mit 1800000 Lire gegründete, neue italienische Fabrik will in Italien als Soc. Ital. per la fabbricazione dell Alluminio Al und andere metallurgische Produkte erzeugen und zu diesem Zwecke eine Wasserkraft im Val Pescara und die Bauxitlager von Lecce, jedenfalls nach Verarbeitung auf reine Al_2O_3, ausnützen.

Für ein „neues Verfahren zur Al-Gewinnung" der „Schwahn Reduction Co. St. Louis" werden Aktionäre gesucht.[2] Aus Kaolin soll Aluminiumsulfat gewonnen werden, das durch reduzierte Gase zu Al reduziert werden soll!

Miyagoro Onda[3] will Al_2O_3 mit Kohle und S-Metall im elektrischen Ofen erhitzen, um Sulfid und Al-Legierung zu erhalten; z. B. aus 100 Bauxit, 40 Holzkohle und 127,5 Schwefeleisen außer dem Sulfid ein 10proz. Ferroaluminium.

Die Anwendung des Al zu aluminothermischen Rkk. erweitert sich immer mehr. Bei der Gewinnung reiner Metalle ist wegen des großen Legierungsbestrebens des Al ein kleiner Überschuß an Oxyd anzuwenden, der jedoch genügt, Al-arme und Al-freie Metalle zu erhalten. So werden Cr, Mn, Fe, Ti, Fe, Cu, Sn, Pb, Ni, Cs, Nb in reinem Zustande gewonnen, während V als V_2O erhalten wird. Mo in geschmolzener, kompakter Form, Cr-Mo, Ni-Mo und Ni-Wo mit 14,15 spez. Gewicht, werden ebenfalls aluminothermisch hergestellt.[4]

Aluminiumsprengstoffe sollen nach Ph. Hess noch keine praktische Verwendung gefunden haben. Dagegen prophezeit Macnab dem Ammonal, einer Mischung von Al mit Ammoniumnitrat, eine große Zukunft.[5]

Die Westfälisch-Anhalt. Sprengstoff-A.-G. verwendet Al-Wolle. A. Brock verwendet eine Mischung von Baryumchlorat und Al zu Raketen und Sprengstoffen. Als eine weitere Anwendung des Al sei diejenige zu Spulen für Spinnmaschinen erwähnt.[6]

---

1) Vgl. Jahrb. **1903**. 664.

2) Metallurgie 1904. Bericht über die Weltausstellung St. Louis; Chem. Z. **1904**. 1100.

3) Am. Pat. Nr. 760554 vom 14. Okt. 1903; Elch. Ind. **2**. 282 (1904).

4) Elch. Ind. **2**. 145 (1904); s. a. Vortrag von H. Goldschmidt vor dem intern. Elektriker-Kongreß, St. Louis; Elch. Ind. **2**. 404 (1904).

5) Chem. Ztg. **1904**. 345. 6) Engl. Pat. Nr. 25540 von 1902.

Patente.

Aluminium betreffend.

G. Gin, Paris. Am. Pat. Nr. 763479, erteilt 28. Juni 1904. Elektrolytische Herst. von Al, vgl. Jahrb. 1903.

W. Rübel und N. Bernstein, Berlin. Am. Pat. Nr. 770389, erteilt 20. Sept. 1904, Herst. von Al. — Mischen von Kaolin mit Calciumphosphat, Schwefelsäure und einer kohlehaltigen Substanz, Erhitzen zu heller Rotglut. Vgl. Jahrb. 1903. 665.

G. van Oordt, Karlsruhe. D. R.-Pat. Nr. 155466 vom 7. Juli 1903. Reinabsch. des Be aus seinem Gemenge mit Al und Fe. Die Acetate werden mit Eisessig behandelt und extrahiert mit Chloroform, wodurch man reines Beryllacetat erhält.

H. S. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Am. Pat. Nr. 775060 vom 15. Nov. 1904. Reduktion von Al oder anderen Metallen. Man schmilzt CuO und Li_2O mit Wechselstrom und gibt Al_2O_3 zu, elektrolysiert und ergänzt durch weiteren Zusatz von Al_2O_3. App.: Kohlegefüttertes Eisengefäß, Kohleelektroden gehen durch den isolierten Deckel. Abwechselnde Stäbe zur Lichtbogenerhitzung mit Wechselstrom, dann die übrigen Anodenstäbe zur Elektrolyse.

N. A. Hélouis, L. Mouclaire, E. Meyer. Franz. Pat. Nr. 335954 vom 25. Sept. 1903. Herst. von Al-Legierungen zwecks Gewinnung von mehr oder weniger karburiertem reinen H.

C. Sörensen, Franz. Pat. Nr. 335857 vom 10. Okt. 1903. Härten von Al. Durch Mischen und Schmelzen mit Alkalichlorid soll sich die dadurch erhaltene Masse kalt schmieden lassen.

R. Fortun und E. Semprun, Madrid. Österr. Pat., Herst. eines Lotes für Al und dessen Legierungen.

Trezel und A. J. Comte de Montby. Engl. Pat. Nr. 4973 (1904), veröffentlicht 7. April 1904. Legierungen und Verfahren zum Schweißen und Hartlöten von Al und Al-haltigen Legierungen.

Tonerdegewinnung betreffend.

M. Packard, Buffalo. Engl. Pat. Nr. 20220 vom 16. Sept. 1902. Trennen der Tonerde von Kieselsäure usw. durch Schmelzen von Mergel mit 18 % Al_2O_3, 28 % SiO_2, 54 % CaO mit $^1/_8$ seines Gewichtes an Na_2CO_3, Auslaugen der Schlacke zwecks Aluminatgewinnung und Verwendung des Kalksilikates zur Herst. von hydrolytischen Zementen.

Società Romana, Solfati. Engl. Pat. Nr. 6180 von 1903. Behandlung von Al-Erzen, um Al_2O_3 und andere Produkte zu erhalten.

Keogh und Broughton. Engl. Pat. Nr. 23918 von 1903, veröff. 2. März 1904. Darst. von Aluminoxyd und Nebenprodukten.

D. A. Peniakoff. Belg. Pat. Nr. 175277, ausgef. 15. Febr. 1904. Herst. von Alkalialuminaten zwecks Darst. von reinem Al_2O_3 und Alkali als Nebenprodukt.

C. A. Doremus, New York. Engl. Pat. Nr. 9024 vom 21. April 1903. Gewinnung von Tonerde. Behandeln der Erze mit Flußsäure, Abscheiden des Al_2F_6 und Wiedergewinnung der Flußsäure durch überhitzten Wasserdampf.

G. Levi. Franz. Pat. Nr. 344296 vom 25. Juni 1904. Ausgewinnen von Tonerde und Alkalien aus Alkalialuminiumsilikat wie Leucit.

Société électrometallurgique (Proc. Paul Girod). Franz. Pat. Nr. 344549 vom 7. Juli 1904. Darst. von Tonerde auf elektrometallurgischem Wege.

Compagnie des Produits Chim. d'Alais et de la Camargue. Franz. Pat. Nr. 339049 vom 19. Sept. 1903. Darst. von Tonerde.

Schwermetalle.

Allgemeines.

Die elektrolytische Gewinnung von Metallen aus wäss. Lsgg. von den Erzen hat in technischer Hinsicht auch im Berichtsjahre keine wesentlichen Fortschritte aufzuweisen.[1] Angesichts der Schwierigkeiten, auf einfache und billige Weise die für die Elektrolyse erforderlichen reinen Lsgg. zu erhalten und angesichts der geringen Durchsetzfähigkeit elektrolytischer Anlagen dürfte das Urteil erlaubt sein, daß auch in Zukunft, von einigen Spezialfällen abgesehen, keine erhebliche Ausdehnung elektrolytischer Erzverarbeitung zu erwarten steht. Nach wie vor bleibt die elektrolytische Metallgewinnung unbestritten überlegen bei der Raffination von Cu, wo die Edelmetalle glatt anfallen und bei der Entzinnung von Weißblechabfällen, wo ein schlecht verwertbares Material ein verwendbares Produkt und ein Edelprodukt den Zinnschwamm liefert. Bei der Goldgewinnung hat sich die Elektrolyse in einigen Fällen, und bei der Goldraffination überhaupt als überlegen erwiesen; bei dem Betts'schen Bleiraffinationsverfahren dürfte diese Überlegenheit ebenfalls im glatten Anfall der Edelmetalle beruhen, die mit geringeren Verlusten als bei den gewöhnlichen Methoden erhalten werden. Dieser Umstand dürfte das Hauptfeld für die Ausdehnung elektrolytischer Arbeitsweise ergeben; schon wird auf die nicht unerheblichen Edelmetallverluste bei den üblichen Kupfergewinnungsverfahren aufmerksam gemacht und die ausgedehntere Anwendung elektrolytischer Raffination empfohlen.

Die vorstehenden Ausführungen können auch nicht durch die Ansicht O. Nagels[2] geändert werden, welcher eine neuerliche Bearbeitung der Elektrolyse, z. B. des Zinkes, vorschlägt. Der Nichterfolg liegt eben nicht an der Absch-möglichkeit, welche für alle Metalle auch in industrieller Form gelöst ist, sondern an den gesamten Betriebskosten.

---

1) Vgl. Jahrb. **1903.** 671.

2) O. Nagel, Elch. Ind. **1904.** 64. (Febr.) Während die edleren Metalle sich leicht elektrolytisch darstellen lassen, werden die Schwierigkeiten bekanntlich um so größer, je weiter man in der Spannungsreihe nach der positiven Seite kommt. Vf. meint, daß man, bevor man an das technisch so wichtige Problem der Zn-Elektrolyse herangeht, erst die Elektrolyse des Bleies genau durcharbeiten soll, welche vielleicht einen Aufschluß über die Gründe geben wird, die die elektrolytische Verarbeitung unedlerer Metalle erschweren.

F. v. Kügelgen und H. Danneel[1] schlagen für die Gewinnung von Metallen den für die praktische Durchführung sehr schwierigen Weg der sekundären Absch. des Metalles aus reinem Oxyde durch Na im Kathodenraume vor. Im Anodenraum befindet sich geschmolzenes Alkalihalogensalz, welches dort erneuert wird, im Kathodenraum wird aus dem Halogensalz das Alkalimetall abgeschieden, das aus dem im Kathodenraum vorhandenen Oxyd das Metall abscheidet und Alkalioxyd bildet; z. B. geschmolzenes $NaCl$ und SnO_2 liefert Cl im Anodenraum, Sn und Na_2O im Kathodenraum.

Einen Versuch, allgemeine Bedingungen für die verschiedenen Qualitäten bei der Abscheidung von Metallen aus Lösungen aufzustellen, liefert W. D. Bancroft.[2] Bei mäßigen Stromdichten sei die Ursache eines schlechten Niederschlages das gleichzeitige Mitfallen eines nichtmetallischen festen Stoffes (Cyanid, Sauerstoffverb.). Lösende Zusätze verbessern den Niederschlag. Verbesserung durch Zusatz reduzierender Verbb. sei nur in einzelnen Fällen erwiesen. Wachsende Stromdichte macht den Niederschlag nur dann schlecht, wenn nicht stark gerührt wird. Wenn sich an der Kathode eine dünne Lsg. bildet, so wird der Niederschlag körnig und pulverig. Wasserstoff bilde nur dann eine Ursache schlechten Niederschlages, wenn die Blasen die Kathodenflächen uneben machen. Wasserstoffbildung lasse sich vermeiden oder verringern durch Zusatz eines Oxydationsmittels, das das Kathodenmetall nicht angreifen darf, oder besser durch Wahl konz. Lsg., höherer Temp., annähernde Neutralität der Lsg. und möglichst hohe Stromdichte, letzteres um feinkörniges Metall zu erhalten. Der Niederschlag wird rauher, je niedriger die Stromdichte ist. Temperaturerhöhung bewirkte bei angesäuerter $CuSO_4$, stark saurer $ZnSO_4$ und einem Bleibade, daß der Niederschlag grobkörniger wurde, bei Nickelammoniumsulfat war dieser Einfluß unmerklich und bei schwach saurer $ZnSO_4$-Lsg. war der Niederschlag bei 40° feinkörniger als bei 20° und bei 70°. Mit steigender Konz. der Lsg. wurde der Kathodenüberzug grobkörniger aus Zinksulfat und Natriumzinkat-Lsg. Je größer die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lsg., desto kleiner die Kristalle, sie sind um so feiner, je größer die lösende Wirkung des Elektrolyten ist (z. B. Cu bei NO_3H). Reduzierende Substanzen erhöhen die Größe der Kristalle, wenn erstere keine komplexen Salze bilden und nicht der Entfernung gelöster Gase dienen. Zusatz von Leim oder ähn-

1) Am. Pat. Nr. 771646 vom 4. Okt. 1904, übertragen auf The Wilson Al. Comp. New York.

2) Elch. Ind. 2. 389 (1904); El. Techn. 1904. 161.

lichen Stoffen „ruft das Bestreben nach kolloidaler Ausscheidung hervor“, muß also die Größe der Metallkristalle verkleinern.

In der Diskussion des vor dem internationalen Elektrikerkongresse zu St. Louis gehaltenen Vortrages hält A. G. Betts die Schlüsse Bancrofts für zu allgemein. Mißerfolge beim elektrolytischen Fällen rühren meist vom Schlammigwerden und vom Hinüberwachsen zur Anode her. Ersteres erfolge durch das Mitfällen fremder leitender Teilchen, z. B. bei Anwesenheit eines Metalles geringerer chem. Affinität in der Lsg.

Mehr und mehr gewinnt der elektrische Ofen an Bedeutung als elektrometallurgisches Hilfsmittel. Während für die Elektrolyse in wäss. Lsgg. zum Zwecke der Metallgewinnung ca. 12 000 bis 14 000 KW. angewendet werden, ist diese Ziffer schon jetzt in der Erzeugung elektrometallurgischer Ofenprodukte, wie Ferrosilicium, sonstige Ferrolegierungen, Stahl, Zink, überschritten. Am ausgedehntesten ist die Anwendung des elektrischen Ofens bei der Herstellung von Ferrosilicium mit 50 und 75 % Si, da hier die Eigenart des elektrischen Ofens, höchste Tempp. auf bequeme Weise zu liefern, voll zur Geltung kommt. Über die elektrische Stahlgewinnung — die elektrische Roheisengewinnung erscheint noch aussichtslos, vgl. Jahrbuch 1903 — ist bereits sehr viel geschrieben worden, die einzelnen Verfahren stehen im Begriffe, sich da und dort einzuführen, sie haben jedoch auch mit den nicht zu unterschätzenden Fortschritten in der Stahlgewinnung mit Kohle und Kohlengasen als Heizmaterial zu konkurrieren.

Bei der Herstellung von Ferrolegierungen und den Metallen Cr, W, Mo, Ti spielt die Erzeugung eines kohlefreien Produktes eine bedeutende Rolle.

W. Hempel[1] berichtet nun im Anschlusse an Versuche Rucktäschels über Kohlenstoffaufnahme von Metallen im elektrischen Ofen. Sie betrug bei

Fe	Ni	Co	Pt	Cu	Ag	Au	Mn	Cr	W
bis 5	6,25	8,45	1,2	0,03	0,04	0,31	0,47	2,23	3,3 %

C-Verbindungen mit Mg, Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi zu erhalten gelang durch einfaches Erhitzen nicht.

Zum Entkohlen von Metallen oder Legierungen bringen F. v. Kügelgen und G. O. Seward, Helcombs Rock, Va, das geschmolzene Metall mit Calcium in Berührung.[2]

1) Z. angew. Chem. 17. 296, 321 (1904); El. Techn. 1904. 315.

2) Am. Pat. Nr. 771 645 vom 4. Oktober 1904, übertragen auf The Wilson Al. Comp. — Mehr wird von Ca als Entphosphorungsmittel erwartet.

Eine allgemeinere Methode, die zur Reduktion von Erz-Kohlegemischen oder Erzen erforderliche Hitze diesen zuzuführen, lehnt sich an einen Vorschlag von G. W. Westmann[1] an, zur Reduktion von Zinkerzen hoch erhitztes Kohlenoxyd durch die mit Kohle gemischten Erze zu führen, das CO nach dem Verlassen des Ofens wieder zu erhitzen und zu verwenden. Der Vorschlag sollte die indirekte Erhitzung durch Muffeln vermeiden. Analog will A. Petterson[2] Gase durch eine zwischen zwei Elektroden hoch erhitzte Kohlenschicht führen und die hoch erhitzten Gase (CO) zu metallurgischen Zwecken verwenden.

Allgemeinere Bemerkungen über die Metallurgie von Kupfer, Blei und Zink bringt ein Aufsatz von W. R. Ingalls.[3] Vf. teilt die gewöhnliche Ansicht, wonach Amerika in der Zinkverhüttung gegenüber Europa rückständig sei, nicht vorbehaltungslos. Für die Beurteilung eines metallurgischen Prozesses sind nicht nur Verarbeitungskosten und proz. Ausbringen, sondern auch die Verzinsung und Amortisation des angewandten Kapitals maßgebend. Wo Brennmaterial billig ist, könne man z. B. ohne Regenerativfeuerungen auskommen, die kostpielig in der Anlage sind. Daher verwenden nur die Boston & Montana Copper Co. und im Westen die U. St. Zinc Co. und Illinois Zinc Co. Siemensöfen.

In bezug auf Ausnutzung menschlicher Arbeit sind die amerikanischen Methoden überlegen. Mechanische Röstappp. sind mehrfach in Anwendung, so die von Brown, Ropp und Mc. Dougall, letztere rösten Pyrite von 35 % S zu 6 bis 9 % ohne Brennmaterial mit 34 cts per t. Für Bleierze, die beim Rösten klebrig werden, waren mechanische Röster nicht so erfolgreich, die rotierende Brücknertrommel hat sich eingeführt. In Missouri stehen alle üblichen Verfahren in Anwendung, der Röst- und Schmelzprozeß, das Flammofenschmelzen im Flintshireofen, das Schmelzen im amerikanischen Schachtofen mit Gebläseluft oder im schottischen Herd. Letzterer steht auch im Joplindistrikt mit Sackfilteranlage in Anwendung, trotzdem er nur 5 t in 24 Stunden durchsetzt. Silberhaltiger Bleiglanz wird wegen Ag-Verlusten nicht ganz entschwefelt, sondern mit Fe im Hochofen verschmolzen. Die Elimination der Ag-Verluste bewirken auch der Huntington-Heberleinprozeß — Mischen mit Kalk, teilweise Röstung, Oxydation im Konverter,

1) Am. Pat. Nr. 383202 vom 22. Mai 1888.
2) D. R.-Pat. Nr. 148541 vom 23. Sept. 1899; Chemikerz. 1904. 363.
3) Min. Magaz. 1904 (Juli).

Schmelzen des Calciumplumbates im Hochofen — und der Prozeß von Carmichael-Bradford[1] — Gipszusatz —.

Kupfer werde in Amerika hauptsächlich nach zwei Methoden hergestellt: Rösten, Schmelzen, Bessemern, Raffinieren oder direktes Schmelzen (Pyritschmelzen)[2] ohne bezw. mit wenig Brennmaterial.

Zinkblende könne mit 40 Dollar per t mit 90 % Ausbeute verhüttet werden. Der Muffelrückstand werde konz. und geschmolzen und so in Belgien ein großer Teil des Bleies gewonnen. Ag-Verluste sind in diesen Kombinationsprozessen unvermeidlich, man bezahlt Ag und Pb nur dann, wenn mehr als 5 oz Ag per t und mehr als 8 Einheiten Pb vorhanden sind. Die Behandlung von Zink-Bleierzen ist von großer Bedeutung für Colorado und West-Amerika. United States Zinc Co. in Pueblo Col. hat mit ihrer Aufarbeitung, die bisher in Europa geschah, begonnen.

Zwei neue Zeitschriften, welche sich speziell mit Metallurgie beschäftigen, sind im Berichtsjahre erschienen: „Metallurgie", herausgegeben von Dr. W. Borchers[3], und „Revue de Métallurgie", herausgegeben von H. Le Chatelier.[4] Erstere widmet sich dem gesamten Metallhüttenwesen mit Ausnahme der Eisenmetallurgie und letztere dem gesamten Metallhüttenwesen, wobei theoretische Forschung und Metallographie besondere Pflege erfahren soll.

Patente.

Unit. St. Sulphide Smelting Furnace Comp., Toledo (Ohio). Am. Pat. Nr. 746721, erteilt 15 Dez. 1903. Umsetzung von Metallverbb.

Simpson. Engl. Pat. Nr. 28938, 1902, erteilt 23. Dez. 1903. Reinigen und Scheiden von Metallen, besonders von Eisen. Reinigen von C und O durch lebhaftes Auf- und Niederbewegen des Schmelzgefäßes, um den leichteren Bestandteilen Gelegenheit zu geben, an die Oberfläche zu gelangen.

E. A. Campagne. Franz. Pat. Nr. 335972 vom 15. Okt. 1903. Herst. von Metallsalzen und Regeneration von elektrolytischen Bädern.

A. Nordon. Franz. Pat. Nr. 335907 vom 14. Okt. 1903. Herst. neuer Metallverbb. durch Ionisierung.

A. H. Imbert, Grand Montrouge. D. R.-Pat. Nr. 154695 vom 15. Nov. 1903 und Span. Pat. Nr. 32869 vom 24. Nov. 1903. Extraktion von Metallen aus ihren Sulfiden, besonders von Zink und Blei und im allgemeinen aller jener Metalle, welche weniger Affinität für S haben.

P. Weiller, Wien, und A. Weiller,

1) Nach Eng. Min. J. 77. 216 werden Brokenhillerze mit 15 bis 25 % Gips vermischt, am Boden des Konverters auf 400 bis 500° erhitzt und dann Luft eingeblasen. Der S des Erzes werde total verbrannt.

2) Ausführliches über diesen Prozeß bringt Peters, Eng. Min. J. 77; Ref. Chemikerz. Rep. 1904.

3) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

4) Verlag von Ch. Dunod, Paris.

Triest. Lux. Pat. Nr. 5337 vom 21. Nov. 1903 und Am. Pat. Nr. 775548 vom 22. Nov. 1904. Gewinnung von Metallen zur Bildung von Legierungen und Metalloxyden, sowie Erzeugung hoher Temp. Mischen der Erze mit Eisenspänen, Salpeter event. Chlorat und Anzünden des Gemisches.

Tone. Engl. Pat. Nr. 23964 von 1903. Reduktion von Elementen, welche bei fast der gleichen Temp. reduziert und verflüchtigt werden.

P. Naef, New York. Am. Pat. Nr. 749700. Auslaugen von Erzen. Das Erz wird in dünnen Schichten und im Zickzackwege der laugenden Lsg. entgegengeführt.

Mechvart, Coltri & Co. Engl. Pat. Nr. 2574 von 1903, veröff. 27. Jan. 1904. Elektrolytisches Verfahren nebst App. für die direkte Extraktion von Metallen aus Erzen u. dgl. und für die Fällung der Metalle aus den Lsgg. Fl-diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenzelle und erhitzte Anode.

Hoerder Bergwerks- und Hüttenverein. Engl. Pat. Nr. 26145 von 1903, veröff. 27. Jan. 1904. Verfahren und Hilfsmittel zum Schmelzen von Metallen. Durch die hohle Elektrode eines Lichtbogens wird Gas eingeführt.

M. P. Lloyd, Brüssel. Lux. Pat. Nr. 5376 vom 16. Dez. 1903. Verarbeitung von Erzen und metallischen Stoffen überhaupt.

M. P. Lloyd, Brüssel. D. R.-Pat. Nr. 150841 vom 10. Okt. 1902. Erzeugung unmittelbar bearbeitungsfähiger elektrolytischer Metallniederschläge von beliebiger Stärke unter Anwendung eines Diaphragmas. Diaphragmen, die mit vollkommen unlsl. gemachten albuminoidischen Stoffen durchsetzt sind. (Leinwand mit Gelatine getränkt und durch Formaldehydlsg. unlsl. gemacht).

G. C. Carson, Redding (Cal.), A. Miller, Washington, und F. Hurst, Redding. D. R.-Pat. Nr. 148536 vom 23. Sept. 1902. Behandlung geschmolzener Metalle in einem mit saurem Futter und einem mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen. Ersteres zur Entkohlung und Entsilizierung, letzteres zur Entphosphorung. Das Material läuft kontinuierlich durch einen Ofen mit den zwei Fütterungen.

G. A. Guyder und E. Laughton, Adelaide. Kanad. Pat. Nr. 83838 vom 10. Nov. 1903. Extrahieren von Erzen.

Ch. E. Mark, Chicago. D. R.-Pat. Nr. 150076 vom 3. März 1903. Verfahren nebst Flammofen zur Behandlung von Metallen, Erzen usw. mit Luft oder gasförmigen Stoffen. Das Erz usw. wird auf einem eine natürliche Porosität besitzenden Ofenbett ausgebreitet und läßt man Luft oder andere Gase von unten her durch den porösen Herd treten, was die beabsichtigte Chlorierung, Oxydierung usw. beschleunigen soll.

O. Simmersbach, Krefeld. Lux. Pat. Nr. 5481 vom 31. März 1904. Verfahren nebst Hochofen zur unmittelbaren und ununterbrochenen Metallgewinnung.

Ed. Pohl, Harsum (Hannover). Öst. Pat. Nr. 16197 vom 15. Jan. 1904. Erzeugung von fein verteilten Metallen oder ähnlichen Stoffen oder von chem. Verbb. derselben.

J. Smith, San Francisco (Col.). Am. Pat. Nr. 755951, erteilt 29. März 1904. Behandlung von Erzen. Das vorgängige Erhitzen von Erzen bei Luftggw., um Eisenoxyd bei der Cyanidbehandlung unlsl. zu machen.

G. W. Gesner, New York. Am. Pat. Nr. 755867, erteilt 29. März 1904. Metallurgischer App.

A. Jacobsen. Franz. Pat. Nr. 338415 vom 21. Dez. 1903. Gewinnung einer neuen Metallverb.

L. M Perreur, Brüssel. Ungar. Pat. vom 2. Jan. 1904. Behandlung von Erzen.

A. R. Partridge, San Francisco. Am. Pat. Nr. 757220, erteilt 12. April 1904. Schmelzen von Erzen.

O. B. Dawson, Caldwell (N. J.). Kanad. Pat. Nr. 84645 vom 29. Nov. 1903. Verfahren und Ofen zum Reduzieren und Konz. von Erzen.

W. J. u. J. H. Jory, San Francisco. Am. Pat. Nr. 757557, erteilt 19. April 1904. App. zur elektrolytischen Niederschlagung.

Dieselben. Am. Pat. Nr. 760539, erteilt 24. Mai 1904. Gewinnung von Metallen aus Erzen oder Sanden.

Metallurg. Ges., A.-G., Frankfurt a. M. D. R.-Pat. Nr. 142932. Abrösten von Schwefelmetallen, Arsen und Antimonmetallen. Patentübertragung.

E. H. Miller, London. Am. Pat. Nr. 751401, erteilt 2. Febr. 1904. Behandlung von schwer schmelzbaren Erzen (s. unter „Zink").

D. R. S. Galbraith und W. Stenart. Franz. Pat. Nr. 33672/727 vom 16. Nov. 1903. Verfahren und App. zur Reduktion von Eisensand, Eisenoxyden und anderen schwer schmelzbaren Erzen.

Allgem. Elektromet. Gesellschaft m. b. H., Papenburg. D. R.-Pat. Nr. 150445 vom 8. Aug. 1902. Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege.

J. Baxeres de Alzugaray, Bromley (England). Am. Pat. Nr. 752320, erteilt 16. Febr. 1904. Extraktion von Metallen aus komplexen Erzen. Laugen mit Alkali- oder Erdalkalichlorid und angesäuertem Metallchlorid, wodurch Cu erhalten wird. Dann Auswaschen, Trocknen und Rösten bei niedriger Temp. Dann Laugen mit angesäuerter Chloridlsg., wodurch Zink erhalten wird, das als Hydroxyd gefällt und durch Destillation aus diesem gewonnen wird.

Sulman und Kirkpatrick-Picard. Engl. Pat. Nr. 20149. Absch. von Mineralien von Erzen und Gangart.

Gillies. Engl. Pat. Nr. 20159 von 1904. App. zur Absch. und Gewinnung von Sulfiden aus deren Erzen.

C. G. P. de Laval, Stockholm. Schwed. Pat. Nr. 18267/8 vom 16. Juni 1902. Verfahren zum Vermischen von Gasen und Dämpfen mit pulverförmigen oder körnigen Stoffen, oder zum Rösten oder Kalzinieren von Erzen. Die Erzteilchen werden in eine schnell rotierende Trommel gebracht, welche so schnell umläuft, daß die Teilchen erst abfallen, wenn sie am obersten Teil der Trommel angekommen sind.

M. P. Boss, San Francisso (Col.). Am. Pat. Nr. 774304, erteilt 8. Nov. 1904. Metallurgisches Verfahren.

J. T. Fitzmaurice. Franz. Pat. Nr. 346006 vom 2. Sept. 1904. Behandlung von Metallen in flüssigem oder halbflüssigem Zustande.

K. Birkeland u. S. Eyde. Franz. Pat. Nr. 345969 vom 1. Sept. 1904. Reduktion oder Oxydation fester Körper im elektrischen Ofen.

J. E. Goldschmidt, Frankfurt a. M. D. R.-Pat. Nr. 177469 vom 24. Mai 1904. Verfahren und App. zur Behandlung von pulverigen Erzen.

Akt.-Ges. f. chem. Industrie, Gelsenkirchen. D. R.-Pat. Nr. 156709 vom 23. Febr. 1904. Verfahren, feinkörnige oder beim Erhitzen feinkörnig werdende Erze verhüttungsfähig zu machen. Die Flammen- oder Heizgase werden in dem schräg liegenden drehbaren Flammofen in umgekehrter Richtung zurückgeleitet.

D. Lance. Franz. Pat. Nr. 342865 vom 4. Mai 1904. Direkte Extraktion von Cu, Zn, Cd, Ag, Ni, Co, W in Form ihrer wasserhaltigen Oxyde aus ihren Erzen auf nassem Wege.

A. Savelsberg, Ramsbeck. D. R.-Pat. Nr. 154693 vom 26. Mai 1903. Vorrichtung zur Behandlung der für das Abrösten geschwefelter Erze an der Birne erforderlichen Gebläseluft.

A. Gutensohn. Franz. Pat. Nr. 344630 vom 6. Juli 1904. Wiedergewinnung von Metallen und Oxyden aus Lsgg.

J. B. Scammel, London. Am. Pat. Nr. 770659, erteilt 20. Sept. 1904. Absch. von Metallen aus Erzen.

O. B. Dawson, Caldwell (N. J.). D. R.-Pat. Nr. 157282 vom 1. Sept. 1903. Verfahren und Ofen zum Reduzieren von Erzen in einem von außen beheizten Behälter unter Anwendung reduzierend wirkender Gase im Überschuß.

A. W. Cronquist, Stockholm. Schwed. Pat. Nr. 18400 vom 18. Dez. 1902. Herst. von Metallen aus den entsprechenden Oxyden. Das Metalloxyd wird in das flüssige Metall eingetragen und reduzierende Gase in dieses so eingepreßt, daß über dem Bade noch 2 Atm. herrschen.

P. Steenlet, Brüssel. Kanad. Pat. Nr. 87482 vom 24. Mai 1904. Elektrolytische Behandlung von Erzen, Steinen und Metallen.

Ch. Diesler, Koblenz. Am. Pat. Nr. 764044, erteilt 5. Juni 1904. Schmelzen und Reduzieren von Erzen.

W. E. Greenwalt, Denver (Col.). Am. Pat. Nr. 761164, erteilt 31. Mai 1904. Extraktion von Metallen aus Erzen.

R. Baggaley, Pittsburg und Pa. und Ch. M. Allen, Lolo (Mont.). Am. Pat. Nr. 766655, erteilt 2. August 1904. Schmelzen von Erz und Reinigen der Konverterschlacke.

Dieselben. Am. Pat. Nr. 766654. Gewinnen wertvoller Bestandteile aus Erzen durch Auflösen in geschmolzenen Bädern.

Th. A. Edison, Llewellyn-Park (N. J.), New Jersey Patent Comp., Orange. Am. Pat. Nr. 767216, erteilt 9. Aug. 1904. App. zum Niederschlagen von Metallen im Vakuum.

J. Anderson, Prescott (Ariz.). Am. Pat. Nr. 759493, erteilt 10. Mai 1904. Gewinnung von Metallen aus Lsgg.

Savelsberg, Wannschaff und Allg. Elektro-Metallurg. Gesellschaft m. b. H. Engl. Pat. Nr. 18763 von 1903, veröff. 22. Juni 1904. Gewinnung von Schwermetallen mit Hilfe von Chlor.

A. E. Cattermole, London. Am. Pat. Nr. 763259/60, erteilt 21. Juli 1904. Trennung der metallischen Bestandteile in Erzen von dem Ganggestein.

Dr. S. Ganelin, Berlin. D. R.-Pat. Nr. 153946 vom 25. Okt. 1899. Absch. oder Trennung von Metallen, insonderheit Pb, Ag und Zn aus Salzschmelzen, in welche diese Metalle in Form ihrer Oxyde eingeführt werden.

W. F. Hannes, Deming (N. Mex.). Am. Pat. Nr. 758532, erteilt 26. April 1904. Behandeln von Erzen.

G. C. Stone (New Jersey Zinc Comp.). Am. Pat. Nr. 758222, erteilt 26. April 1904. App. zum Filtrieren von Gasen.

Th. B. Joseph, San Francisco (Col). Am. Pat. Nr. 758367, erteilt 26. April 1904. App. zum Ausgewinnen von Metallen auf chem. Wege.

Elektrodongesellschaft m. b. H., Berlin. D. R.-Pat. Nr. 154691 vom 15. Febr. 1901. Verfahren nebst Vorrichtung zur Darst. von schwerschmelzbaren oxydfreien Metallen, insbesondere der Metalle der seltenen Erden. Mischen mit einem Überschuß von Mg und Erhitzung in H- oder N-Atmosphäre. Die Hydride und Nitride werden durch rasches Erhitzen von ihren Gasanteilen befreit.

The Electrical Ore Finding Co., Lim., London. D. R.-Pat. Nr. 152519 vom 9. Nov. 1902. Auffindung und Bestimmung von Erzlagern.

T. Prescott u. E. Green u. Son, Lun. Franz. Pat. Nr. 339994 vom 28. Jan. 1904. Herst. einer Metalllegierung.

R. H. Aiken, Warthrop Harbor (Ill.). Kanad. Pat. Nr. 84711 vom 12. Jan. 1904. Konvertieren von Stein.

A. Schwarz (General Metals Refining Comp.), New York. Am. Pat. Nr. 760023, erteilt 17. Mai 1904. App. für das

elektrolytische Raffinieren von Metallen. Den gewöhnlichen Anoden sind eine erhebliche Anzahl quer gestellter, schmaler Kathodenstreifen gegenübergestellt.

A. H. Cowles, Cleveland. Am. Pat. Nr. 760057, erteilt 17. Mai 1904. Verfahren zum elektrischen Schmelzen von Materialien. Siehe „Elektrische Öfen“.

The Dominion Autom. Furnace Gold Copper Recovery Co., Rhoenia (Ariz.). Kanad. Pat. Nr. 84877 vom 19. Jan. 1904. Ofen zur Behandlung von Erzen.

G. J. Atkins, Tottenham (Engl.). Öst. Pat. Nr. 16754 vom 1. März 1904. Chlorierung von Erzen und Metallen.

J. Anderson, R. M. Carpenter und M. Scaulan, Prescott (Ariz.). Kanad. Pat. Nr. 84859 vom 19. Jan. 1904. Extraktion von Metallen aus Lsgg.

La Soc. an. de Métallurgie Electro-Thermique, Paris. Kanad. Pat. Nr. 84935 vom 19. Jan. 1904. Behandlung von Metallsulfiden.

G. E. Dunton, New York. Am. Pat. Nr. 758430 vom 26. April 1904, ang. 15. Sept. 1903. App. zur Zirkulation von Fll. in Bädern. Zwei Zentrifugalpumpen an den zwei Schmalseiten und ein Röhrensystem, das die vom Boden gepumpte Lsg. zwischen die Elektroden führt.

W. Buddëus, München. D. R.-Pat. Nr. 157163 vom 22. März 1903. Einbinden von Erzen aller Art, Kiesabbränden und Abfallprodukten. Mischung mit Doppelsalzen von Alkalisulfat mit Schwermetallsulfat.

Metalllegierungen.

A. Manhardt, Wien. D. R.-Pat. Nr. 152784 vom 1. Jan. 1902. Legierung aus 83,333 Gew.-Teilen Al, 0,05 Mg, 6,25 Cu, 0,075 P, 0,167 Sb, 10,033 Sn; gießbar, zähe, bearbeitungsfähig, polierbar.

Zentralstelle für wiss.-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. D. R.-Pat. Nr. 154485. Al-Ni-Ti-Legierung mit weniger als 2% Ti und 3,5% Ni läßt sich dicht und porenfrei gießen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Ni-Al-Legierungen.

Routin und Mouraille, Lyon. Belg. Pat. Nr. 176616, ausgef. 30. April 1904. Metalllegierung „Pontinium“.

Ch. A. Meadow Jonkers, New York. Am. Pat. Nr. 767610, erteilt 9. Aug. 1904. Metalllegierung.

Chaudoir. Engl. Pat. Nr. 21854 von 1903. Cd-Legierung.

St. Kueppel, Scranton (Pa.) Am. Pat. Nr. 759617. Legierung.

Soc. anon. la Néo-Metallurgique. Franz. Pat. Nr. 341639 vom 18. März 1904. Ternäre Metalllegierung.

J. Landin, Stockholm. Schwed. Pat. Nr. 17683 vom 3. Dez. 1902. Legierung von 97,5% Al, 2% V, Mo, Nb, Ta, 0,5% W zeige größere Wid-fähigkeit gegen mechanische Einwirkungen.

Gut unterschiedene neun Zink-Aluminium-Legierungen Zn_3Al, Zn_2Al, ZnAl, $ZnAl_{2,3,4,\ldots,10}$ stellte H. Pécheux dar durch Zusammenschmelzen von Zn und Al. Chemikerz. 1904. Nr. 41, S. 499.

A. Jacobsen, Hamburg. D. R.-Pat. Nr. 155908 vom 29. Juli 1903. Herst. einer Kupferlegierung im Verhältnis der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandteile. Geschmolzenes 65,4 Teile Zn, 27,1 Teile Al und 28,4 Teile Si in 63,6 Teilen geschmolzenes Cu eingetragen. Eine Bronze von 100 kg Zugfestigkeit und der Zähigkeit des besten Stahles erhalte man aus 81 Teilen Cu, 13,5 Teilen Al, 5,5 Teilen obiger Bronze.

Routin und Mourraille, Lyon. Engl. Pat. Nr. 9584 von 1904. Metalllegierung.

Mauby. Am. Pat. Nr. 771559 vom 4. Okt. 1904. Stahllegierung von besonderer Festigkeit, Dehnbarkeit und Schwingungsfähigkeit, z. B. für Drähte. Für musikalische Instrumente: 78% Fe, 20%, Ni, 1,28% FeMn, 0,62% FeV.

Kupfer.

Laugen der Erze. — Die 1902/1903 von K. Thompson im Laboratorium des Züricher Polytechnikums ausgeführte Arbeit untersucht die Bedingungen der Rkk. des Siemens-Prozesses der Kupfergewinnung zunächst an reinen Materialien.[1] Reines CuO wirkte auf Ferrisulfat nach folgenden Gleichungen:

$$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3,$$
$$2\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + Fe_2O_2SO_4.$$

Aus $FeSO_4$ fällt CuO unter Bildung von $CuSO_4$ FeO aus, bei großem Überschuß an CuO fällt dieses auch alles Cu in $CuSO_4$-Lsg. als basisches Sulfat aus. Cuprooxyd reduziert Ferrisulfatlsg. nach

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 = CuO + CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$
$$= CuSO_4 + FeSO_4 + FeO.$$

Auf $FeSO_4$ oder $CuSO_4$ wirkte Cuprooxyd nicht. Cuprosulfid wirkte nach

$$Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S.$$

Auf $FeSO_4$, $CuSO_4$, H_2SO_4 erwies sich Cu_2S ohne Wirkung. Cuprisulfid wirkte nach

$$CuS + Fe_2(SO_4)^3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S,$$

während es bei Abwesenheit von O ohne Wirkung auf $FeSO_4$. $CuSO_4$, H_2SO_4 war.

Eisenoxyd fällt aus $Fe_2(SO_4)_3$ geringe Mengen eines basischen Salzes. S wurde in minimalen Mengen zu SO_3 von Ferrisulfatlsg. oxydiert. SO_2 in Überschuß reduzierte Ferrisulfat. Nun wurden Laugeversuche mit einem Erz von 29,99 % Cu, 27,89 % Fe, 33,32 % S und 9,75 % SiO_2 angestellt, das also ziemlich gut der Formel $CuFeS_2$ entsprach. Das geröstete Erz, welches 28,8 % Cu, (7,6 % $CuSO_4$) und 18,9 % S enthielt, wurde bei 83° mit Ferrisulfat gelaugt; nach 6 Std. waren 75 % des Cu und 29 % des Fe gelaugt, bei überschüssiger Lsg. wurden bezw. 78 und 37 % erzielt. Durch ein zweites Rösten der gelaugten Rückstände wurden 92 % Cu-Ausbeute erzielt. Es wurde nun das erstmalig geröstete Erz nachgeröstet, wodurch der Cu-Gehalt auf 30,2 % steigt, wobei 8,9 % des Erzes als $CuSO_4$ und

1) Elch. Ind. **1904**. 225. Die Gültigkeit der im Text aufgeführten Rk-gleichungen wurde experimentell nachgewiesen.

8,2 % S ermittelt wurde; durch Laugen wurden nun 98,8 % des Cu in Lsg. erhalten. Durch Laugung mit H_2SO_4 wurde 97,7 % des Cu erhalten, dieses liegt also in der Form von CuO und $CuSO_4$ vor.

Das ungeröstete Erz wird von Ferrisulfat im Gegensatz zu reinem CuS und Cu_2S fast gar nicht angegriffen und läßt sich dieser Umstand durch das Vorhandensein der Doppelverb. erklären. Das Rösten ändert das Erz in eine lsl. Form, wahrscheinlich CuO neben etwas $CuSO_4$.

Die Untersuchung der Vorgänge bei der Elektrolyse der $CuSO_4$-$FeSO_4$-Lsg. wurde getrennt vorgenommen in einer Kathodenzelle, die von der Anodenzelle durch Tondiaphragma und eine Mittelzelle getrennt war. Im Kathodenraum wurde mit einer Lsg. von 5 % Fe^{II}, 3,5 % Cu, 2,5 bis 3 % H_2SO_4 elektrolysiert und das Cu-Minimum festgestellt, bei welchem der Kathodenniederschlag eben begann schwammig zu werden. Diese Cu-Konz. ergab sich:

98	180	47 Amp./qm
0,72 bis 0,38 %	0,98 %	0,05 %.

Die Anodenvorgänge wurden an Kohleanoden, welche in Tonzylindern standen, untersucht und es wurden ca. 100 % Ausbeute bei der Oxydation erzielt, wenn mit 30 bis 50 Amp. pro qm elektrolysiert wurde und man die Konz. an Fe^{II} nicht unter 2 % sinken ließ; zwischen 2 und 1 % Fe^{II} betrug die Ausbeute noch 90 %.

Ebenfalls „Über die Einwirkung des Ferrisulfates auf Kupferkies" handelt eine Arbeit von F. Thomas.[1] Das zur Untersuchung verwendete Erz hatte folgende Zus.: 44,7 % SiO_2 + Gangart, 13,15 % Cu_2S entsprechend 10,5 % Cu, 25,25 % Fe_2S_3, 5,76 % Fe_2O_3, 0,18 % MnO, 7,50 % Al_2O_3, 0,34 % P_2O_5, 2,82 % CuO. Die Laugungsversuche mit ungeröstetem Erz ergaben selbst bei sehr fein zerkleinertem Erz sehr geringe Cu-Ausbeuten. Es wurde nun die Einwirkung von Cu_2O, CuO und Cu_2S auf Ferrisulfat untersucht, Cu_2O reduziert zu $FeSO_4$ und fällt das Fe aus. CuO wirkt nach: $3CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3CuSO_4 + Fe_2O_3$ und wurden Cu-Ausbeuten von 95,1 % konstatiert. Cu_2S wirkt nach: $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$. Hierbei zeigte sich, daß die Ggw. von viel $FeSO_4$ die Ausbeute beeinträchtigt, was zur systematischen Auslaugung führte, mit welcher 95,5 % Ausbeute an Cu erzielt wurde. Kupfereisensulfide ergaben unter gleichen Verhältnissen sehr geringe Ausbeuten, und zwar künstlich hergestellte wie natürliche, was chem. Affinitäten der hier vorliegenden Sulfosalzen zugeschrieben werden muß.

1) Metallurgie 1904. Bd. I, S. 8.

Die Eisensulfide müssen also durch Rösten beseitigt werden. Langes und heißes Rösten ergab keinen Erfolg, wohl wegen Verb. des CuO mit Silikaten oder Eisenoxyde. Rösten bei ca. 480° lieferte ein Produkt, in welchem das Cu etwa zur Hälfte als Sulfat, zur Hälfte als CuO bei etwas Cu_2S enthalten war. Dieses Produkt, systematisch ausgelaugt, ergab Cu-Ausbeuten bis zu 99%, wobei sich ein $CuSO_4$-Gehalt der Lauge als günstig wirkend zeigte.[1] Man kann auf diese Weise eine fast eisenfreie Kupfervitriollsg. erhalten. Dem Prozeß muß Schwefelsäure zugeführt werden, was am einfachsten durch Nachlaugen der Laugereirückstände mit Schwefelsäure geschieht, wodurch das Ferrisulfat wiedergewonnen wird.

Die Laugerei von Eisenpyriten mit 3% Cu wird in großem Maßstabe im Rio-Tintodistrikt betrieben.[2] Auf ein Netzwerk von 300 mm breiten Luftkanälen werden in Abständen von 1,5 m vertikale Kamine gesetzt und dazwischen das in Steinbrechern zerkleinerte Erz, Stück mit Feinem abwechselnd, 9 m hoch aufgeschichtet. Der Haufen repräsentiert ca. 100000 t Erz. Die Oberfläche wird durch Furchen und Rillen in Felder geteilt, um gleichmäßige Befeuchtung zu erzielen. Zuerst wird Wasser auf den Haufen gelassen, das zunächst das $CuSO_4$ auslaugt und das Erz befeuchtet. Nun beginnt die Oxydation unter erheblicher Erwärmung. Dann fließen 50000 Stundenliter Wasser, um die lsl. Cu-Verbb. zu laugen, die Masse oxydiert wieder und wird neuerdings gelaugt. Nach einem Jahre werden die Bewässerungsfelder umgesetzt; die Mitten sind dann da, wo früher die kleinen Dämme waren. Ist der Cu-Gehalt auf 0,3% gesunken, so wird das Erz als ausgewaschen betrachtet und als gewaschenes Schwefelerz mit ca. 50% S exportiert.

Die Cu-haltige Fl. von den Haufen läuft zunächst über frisches Erz, wodurch das $Fe_2(SO_4)_3$ durch Cu_2S und FeS_2 reduziert wird. Nun gelangt die Lösung mit 4 g Cu/l, 1 g Fe^{III}/l, 20 g Fe^{II}/l, 10 g H_2SO_4/l und 0,3 g As/l in die Zementierkanäle in einer Menge von 300 cbm p. Std. Diese sind mit Roheisenstücken ausgelegt, ca. 96 m lang, 1,6 m breit, 0,67 m tief und haben 2‰ Gefälle in den ersten und 11‰ in den letzten Reihen, dies um durch raschere Zirkulation die Auflösung durch die H_2SO_4 zu mindern. Die aus den Fällkanälen fließende Lsg. mit 15 bis 20 g Cu/cbm wird zum Teil wieder auf die Haufen gepumpt. Das Zementkupfer wird durch Sieben und Sortieren von groben Eisenstücken befreit und durch Waschen an

---

1) Wedding, Sitzungsber. d. Vereins f. Gewerbefl. **1892**. 133.

2) Ch. H. Jones, Elch. Ind. **1904**. 232.

einem Wasserstrahl setzen sich in der Rinne 3 Produkte von 94, 92 und 50% Cu ab. Letzteres Produkt mit 5% As wird mit Säure angefeuchtet und die entstehenden Ballen getrocknet und in die Schmelzhütte gesandt. Die ersten 2 Produkte gehen in Raffinerien. Der Eisenverbrauch beträgt ca. 140% des Cu an Roheisen (mit 92% Fe) bei guter Führung des Betriebes.

W. Buddëus[1] berichtet über die Verarbeitung Cu-haltiger Grubenwässer in Schmöllnitz (Oberungarn), welche durch Fe gefällt wurden. Die früher beobachteten Cu-Gehalte von 500 g pro cbm sind nun auf 100 g pro cbm gesunken. Die eisenoxydreichen Kieswässer entkupferten sich rasch, während die sauren Schieferwässer sich nur auf 58% entkupferten. Diese wurden daher mit H_2S nachgefällt.

Nach dem Verfahren von Payne-Gillies werden die Erze auf weniger als 5% Schwefel abgeröstet auf 30 Maschen zerkleinert und mit Rest-Lauge von einer früheren Operation getränkt ev. mit etwas Pyrit versetzt und bei niederer Temp. geröstet und mit Wasser gelaugt, was 24 Stunden dauert. Die erhitzte Lsg. wird mit Eisen gefällt und die Ferrosulfatlaugen dienen wieder zum Tränken einer neuen Menge Erz.[2]

Kupfermetallurgie. — G. Kroupa gibt Angaben über den Betrieb mit dem David-Konverter nach einer Arbeit von P. Jannettatz. Die Konvertertemp. betrage 1260° während dem Verblasen, und 1016 bezw. 1200 vor bezw. nach dem Verblasen.

Ein Aufsatz über Hüttenwerke der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft[3] liefert eine sehr genaue Beschreibung mit vielen Abbildungen der Mansfeldschen Hütten mit Analysenangaben über die verwendeten Rohmaterialien, über die Fabrikation usw., Tabelle über die Produkte und über die Kraftmaschinen dieser Werke.

P. Truchot[4] bespricht die verschiedenen Prozesse zur Kupfergewinnung allgemein und besonders eingehend den amerikanischen sog. „Water-Jacket"-Prozeß.

Borchers[5] will Kupfermanganerze mit $1^1/_2$% Cu, 1% Co-Ni, 20% MnO_2 durch Erhitzen mit HCl und Endlauge zugute machen.

Eine Aussprache über den Wert und Einzelheiten des Pyritschmelzprozesses, eines Schmelzprozesses roher Sulfide, ist vom

1) Berg. u. Hütt. 1904. 13, 41, 73. 2) Eng. Min. J. 77. 362.
3) Metallurgie 1. (8. Juni 1904). 209 bis 225.
4) Rev. d. chim. 7. (24. Juli 1904) 305 bis 315. 5) Metallurgie 1. 73.

Eng. and Min. J.[1] angeregt worden. Der Prozeß bedeutet u. a. eine Brennmaterialersparnis von ca. 50 % und einfachere Manipulation. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Umfrage bringt D. Peters[2] in einer Reihe von Artikeln.

Knudsen und A. Torkar[3] arbeiten an der Rohsulfidschmelzmethode; letzterer bläst Wind unter der Schlackendecke ein. Die Entfernung der Verunreinigungen beim Waschen von Kupfersteinen ist von Van Liew und beim Flammenofenprozeß von Allan Gilb[4] untersucht worden.

Auf die ausführliche Beschreibung von E. Bahlsen[5] über Kupferextration aus Kiesabbränden sei verwiesen.

Kupferraffination. — Axel Westmann gibt in einem Reisebericht[6] Angaben über Kupferraffinerie, sowie Herstellung von Kupfer und Kupferlegierungen aus deutschen und englischen Werken. Die Kupferraffinationswerke nach Elmore in Schladern und Leeds werden beschrieben.

G. E. Dunton[7] bewirkt die Zirkulation durch Zentrifugalpumpen, welche die Lsg. mittels Saugröhren vom Boden des Apparates nehmen und durch Röhren zwischen die Elektroden bringen.

A. Schwarz[8] stellt den ev. gerippten Anoden geneigte schmale Kathodenplatten gegenüber, wodurch sich die Kathodenfläche gegenüber der einfachen Platte vervielfachen läßt. Die Kathodenkanten bei der Anode werden mit isolierendem Überzug bedeckt.

D. Tommasi empfiehlt[9] seinen Apparat mit rotierender Scheibe und auswechselbaren Segmenten.

Zur Verringerung der Badspannung bei dem Elmoreverfahren bringen Leeds Copper Works Ltd. und J. Christ. Jobling[10] die Anoden möglichst gleichweit von den Kernen an, die Ecken und Seiten der viereckigen Füllbottiche werden mit Anodenkupfer belegt.

Die 1883 unter Mitwirkung von F. A. Thum errichtete Raffinerie der Balbach Co. in Newark ist in Einzelheiten beschrieben

1) Eng. Min. J. **76** u. **77**. 2) Eng. Min. J. **77**.
3) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **52**. 142.
4) Trans. Am. Ind. of Min. Eng.
5) Metallurgie **1**. 258 (1904).
6) Bihang till Jernkontorets Annaler. Metallurgie **1904**. 513, 539 u. f.
7) Am. Pat. Nr. 758430 u. 758513 vom 15. 9. 03, Elch. Ind. **1904**. 23, 239.
8) Am. Pat. Nr. 760023 vom 22. 11. 02.
9) Electricien **27**. 405 (1904).
10) Engl. Pat. Nr. 7061 vom 23. März 1904.

worden.[1] Sie produziert nun 45 t täglich. Das System ist dasselbe geblieben, wie es sich in den ersten Betriebsjahren bewährt hatte. Es wird mit 160 Amp./qm und 50 bis 60° gearbeitet. Die Anodenschlämme werden geschmolzen und in Nitratlsg. elektrolysiert, wobei Ag auf einer horizontalen Bodenelektrode von Kohle ausgeschieden wird, Cu geht in Lsg., Au bleibt als Schlamm in den Anodenkästen, welche ein Segeltuch auf dem geschlitzten Boden als Diaphragma haben. Der Kasten wird in die Steingutwanne, die den Elektrolyseur bildet, eingehängt. Elektrolyt-Nickel wird seit 1900 nicht mehr hergestellt.

Die elektrometallurgischen Werke bei Leeds.[2] An der Hand eines Lageplanes wird die Fabrik bei Leeds besprochen, die an Stelle der früheren Elmorewerke durch eine englische Gesellschaft gegründet ist. Die galvanoplastische Anlage, in welcher Kupferröhren und verkupferte Walzen hergestellt werden, ist für eine wöchentliche Herstellung von 75 t eingerichtet. Der ungenannte Vf. beschreibt die Arbeitsweise.

Das Verfahren von Harrison u. Day für die Herstellung von kupfernen Röhren und Blechen besteht darin, daß der Elektrolyt in tangentialer Richtung gegen die senkrecht aufgestellte zylindrische Kathode geschleudert wird. Als Elektrolyt wird eine Lsg. von 180 bis 190 g krist. $CuSO_4$ und 110 bis 120 cm^3 H_2SO_4 pro l empfohlen.[3]

Ein Vortrag von L. Addicks[4], Elektrochemiker der Raritan Copper Works, über die ökonomische Bilanz bei der elektrolytischen Kupferraffination stellt eine erweiterte Ausführung der Ansichten von Männern der Praxis zu den Laboratoriumsuntersuchungen von W. D. Bancroft dar, wie sie im Jahrbuch 1903 beschrieben sind.[5]

L. Webster Wickes untersucht die Beziehung zwischen EMK und Arsengehalt bei der Kupferelektrolyse. Angewendet wurden Anoden mit 3,56, 2,24 und 0,96% As. Vf. fand, daß bei versch. Badspannungen, aber demselben Proz-gehalt As im Anoden-Cu der Proz-gehalt an As im Kathoden-Cu derselbe ist, ob die Badspannung durch Änderung in der Stromdichte oder durch Änderung des Elektrodenabstandes variiert wurde. Das Elektrodenpotential wäre also ohne Einfluß. As gehe als Sulfat in Lsg. und werde

1) Elch. Ind. **1904**. 303.
2) Elch. Z. **11**. (Mai 1904) 25 bis 27.
3) Ind. élch. **1904**. 8, 21. Chem. Z. Rep. **1904**. 104.
4) Washington, Zusammenkunft der amerikanischen Elektrochemiker. Soc. Elch. Ind. **1904**. 180.
5) Jahrb. **1903**. 681. 682.

durch Hydrolyse in Arsenat übergeführt und dann nicht mehr abgeschieden. Verminderung des Säuregehaltes und Erwärmen der Lsg. vermehrt die Hydrolyse und vermindert daher den As-Gehalt des Kathodenkupfers. Erhöhung der Stromdichte vermindert die hydrolytisch abgeschiedene As-Menge im Verhältnis zur Gesamtmenge des gelösten As, bewirke also in diesem Sinne eine Vermehrung des As-Niederschlages.

Den Einfluß von Verunreinigungen auf Handelskupfer behandelt ein Artikel von E. A. Lewis[1], den Einfluß der Verunreinigung auf die physik. Eigenschaften des Cu ein Artikel von G. Kroupa.[2]

H. O. Hofman, C. F. Green und R. B. Yerxa[3], A Laboratory Study of the Stages in the Refining of Copper. Vff. geben eine große Reihe von Mikrophotographien polierter Kupferstücke von versch. Grad des Polens, und dazu analytische Zahlen über den Gehalt des Metalles an O.

Kupferstein kann im elektrischen Ofen nach Versuchen von Impert de Vanoy[4] durch Verwendung eines Strahlungsofens (Type Stassano) gewonnen werden. Die Schlacke wird kontinuierlich durch ein Abstichloch abgelassen. In 1 Stunde wird der Kupferstein abgelassen. 2 × 2000 Amp. × 110 Volt. verarbeiten stündlich 1 t Beschickung.

Patente.

R. H. Aken, Winthrop, Harbor Ill. Am. Pat. Nr. 46773, erteilt 15. Dez. 1903. Schmelzen von Cu-Erzen.

N. V. Hybinette, Plainfield N.J. Am. Pat. Nr. 751648, erteilt 9. Febr. 1904. Behandlung von Kupfererzen. Oxydierendes Rösten der grobkörnigen Erze mit Na_2SO_4, hierauf folgendes Rösten mit einem Reduktionsmittel, wodurch die Cu-Verb. unlsl. wird; durch Behandlung mit Wasser läßt sich das fein verteilte wertvolle Material von dem gröberen Lauggestein mechanisch trennen (Chem. Z. **1904**. 216).

R. Baggaley, Pittsburg. Kanad. Pat. Nr. 83948 vom 17. Nov. 1904. Raffinieren von Cu. — Kanad. Pat. Nr. 85033 vom 26. Jan. 1904. Kupferschmelzofen.

H. M. Granier, Franz. Pat. Nr. 390963 vom 6. April 1903 und Span. Pat. Nr. 33433 vom 1. März 1904. Herst. von Kupfersulfat und Ätzalkalien durch Elektrolyse der Alkalichloride. Cu als Anode in $CuCl_2$-Lsg., das $CuCl_2$ wird durch H_2SO_4 zersetzt.

A. J. Evans, T. H. Jones und J. R. Richards, Swansea. Engl. Pat. Nr. 28112 vom 19. Dez. 1902. Behandeln von Kupfererzen. Laugen

1) Chem. Z. Rep. **1904**. 100.
2) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **52**. 238. (1904)
3) Elch. Ind. **2**. 87 bis 95. (1904).
4) Tonis Forest La Nature; Elch. Gaz. **28**. 146 (1904); Elch. Techn. **1904**. 103.

mit saurer Lsg., Fällen mit H_2S und Wiederverwenden der restierenden Lsg.

Ch. Rider, St. Louis Mo. Am. Pat. Nr. 759191, erteilt 3. Mai 1904. Behandeln von Cu-Erzen.

L. E. Porter, Los Angeles Cal. Am. Pat. Nr. 759220, erteilt 3. Mai 1904. Behandeln von Cu-Erzen mit Cyanidlsgg. Lösen der Erze mit alkalischer Cyanidlsg., Fällung von Au und Ag durch Zn, Behandeln des Restes mit Säure, wodurch HCy und $CuCy_2$ erhalten wird, welche getrennt werden. HCy gibt mit Alkali und das $CuCy_2$ nach Mischen mit Alkali und Elektrolyse die Ausgangslsg.

A. C. Botella. Span. Pat. Nr. 33749 vom 20. April 1904. Elektrolytisches Verfahren zur direkten Gewinnung des Cu aus Erzen.

Von Gernet Copper Lim., London. D. R.-Pat. Nr. 151658 vom 13. Nov. 1902. Auslaugen von oxydierten und kohlensauren Kupfererzen mittels schwefliger Säure. Überschüssige SO_2 strömt dem in einer geneigten Rinne herablaufenden, breiigen Kupferoxyde oder -karbonate entgegen und löst das Cu aus.

G. Westinghouse, Pittsburg. D. R.-Pat. Nr. 153820 vom 4. Febr. 1902. Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten. In die geschmolzene Masse wird Luft eingeleitet, bis sie dickflüssig wird, der S wird nur soweit oxydiert, daß ein Teil des S mit dem Fe ein Oxysulfid bildet, d. i. auf etwa 5%. Diese leichtflüssige Oxysulfidverb. kann abgegossen werden.

E. P. Clark, New York. Reduktion von Kupfererzen. Am. Pat. Nr. 759670, erteilt 10. Mai 1904. Laugen der Karbonate, Oxyde und des metallischen Cu mit H_2SO_4 von 8° Bé und etwas $Fe_2(SO_4)_3$, die $CuSO_4$-Lsg. wird auf Cu verarbeitet. Ungelöst bleiben die Sulfide. Durch Konz. können diese, da schwerer, leicht getrennt werden. Sie werden nun geröstet, wodurch das Rösten der ganzen Erzmenge vermieden ist, und dann in die Laugebottiche gegeben.

G. Gin, Paris. Engl. Pat. Nr. 5230 vom 6. März 1904. Gewinnung von Kupfersulfat durch direkte Sulfurierung der Erze. Die Sulfide werden zuerst geröstet, die SO_2 und Luft dann bei Temp. über 500° über die Masse geleitet, wobei sich $CuSO_4$ und Fe_2SO_6 bildet. Die sulfatisierten Erze werden nun gelaugt und mit oxydierten Erzen digeriert, um das Fe durch Cu zu ersetzen.

G. Gin. D. R.-Pat. Nr. 154235 vom 28. Juni 1902. Gewinnung von Cu aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lsg. von schwefliger Säure entstandenen Lsgg. (Chem. Z. 1904. 553).

Fauchon-Villeplée. Franz. Pat. Nr. 338986 vom 14. August 1903. Umwandlung von Kupferstein im elektrischen Ofen.

V. Lebedeff. Franz. Pat. Nr. 344530 vom 2. Juli 1904. Schmelzen S-haltiger Kupfererze unter gleichzeitiger Konz. des Steines.

Weiller und Weiler. Engl. Pat. Nr. 7309 von 1904, veröffentlicht 21. Sept. 1904. Gewinnung von Cu, Ag, Pb, Hg und anderer Metalle, welche aus sauren Lsgg. durch H_2S gefällt werden können, aus ihren Erzen.

H. Mennicke, Hattersheim. D. R.-Pat. Nr. 157107 vom 20. Juli 1902. Verarbeitung von metallisches Cu enthaltenden Rückständen und Abfällen aller Art unter Verwendung von Natriumbisulfat als Aufschließmittel. Man verschmilzt mit Bisulfat und Schwefelsäure im Verhältnis 2:3 bei 100 bis 110° in Ggw. eines Oxydationsmittels.

Nickel.

Von einer Wiederaufnahme elektrolytischer Nickelgewinnung in industriellem Maßstabe ist im Berichtsjahre nichts bekannt geworden.

E. Günther hat Versuche zur direkten elektrolytischen Verarbeitung von konz. Nickelstein ausgeführt.[1] Ein wichtiges Problem der Metallurgie ist die direkte anodische Auflsg. von Steinen. Kupfersteine und Kupfer-Nickelsteine jedoch haben bisher schlechte Resultate gezeigt, da das Material beim Abkühlen brüchig wird und Risse bekommt, was sich anscheinend durch die anodische Beanspruchung noch verstärkt. Vf. ist es aber gelungen, einen Nickelstein von der Zus. Ni und Co = 75,90 %, S = 23,89 %, Fe = 0,41 %, Cu = 0,16 %, SiO_2 = 0,10 % anodisch aufzulösen und hat sehr schönes Ni daraus gewonnen. Es wurden 15 mm dicke Anodenplatten in einer warmen Nickeloxydulsulfatlsg. bei 250 Amp./qm und 3 Volt während 40 Tagen elektrolysiert, die Größe der Platten war etwa 200 qcm. Erhalten wurde ein weißer glänzender Niederschlag von vollkommen festem Gefüge mit 99,715 % Ni + Co neben 0,015 % Fe und 0,2 % Cu. Da anodisch weniger Ni gelöst wird, als sich kathodisch abscheidet, so ist der Nickelgehalt der Lsg. durch Zufuhr konz. Ni-Lsg. konstant zu halten. Der Anodenrückstand besteht in der Hauptsache aus S und Schwefelmetall.

A. Siemens[2] untersuchte die Legierung des Mg mit Ni bei der elektrolytischen Nickelabsch.

Zur Herst. von Ni im elektrischen Ofen aus seinen Erzen sollen diese nach dem Verfahren der Soc. électrometallurg. française[3] mit Flußmitteln und S-freier Kohle erhitzt werden. Eine möglichst hohe Materialschicht um die Elektroden soll die Ausnützung des CO zur Reduktion und die Zers. von in der mittleren heißen Zone gebildeten flüchtigem Nickelcarbonyl durch Berührung mit dem darüberliegenden Eisenoxyd erleichtern. Der Kohlezusatz soll so bemessen werden, daß keine totale Reduktion des Erzes eintritt, die Schlacke also noch eisenhaltig bleibt, um kein Si im Nickelstein zu erhalten, der bis 95 % Ni enthält. Zur Verhinderung totaler Reduktion werden außerdem eine Sohle aus Magnesia, Kieselsäure oder Chromeisenstein und gekühlte Wände vorgeschlagen. Durch Oxydation des Fe im elektrischen Stahlofen wird der Nickelstein raffiniert.

---

1) Metallurgie 1. 77 (8. März 1904).
2) Z. anorgan. Chem. 1904. 41, 249.
3) Engl. Pat. Nr. 23380 vom 29. Okt. 1904.

Patente.

J. Dewar, Cambridge. D. R.-Pat. Nr. 149559 vom 16. April 1903. Herst. von Nickelcarbonyl und metallischem Ni. Erhitzen von schwammigem Ni mit CO bei 50 bis 250° und 2 bis 100 Atm. Druck. Die erhaltenen Carbonyldämpfe, in Röhren bei höherer Temp. geleitet, diss., in einen gekühlten Kondensator geführt scheidet sich flüssiges Nickelcarbonyl ab, das nach D. R.-Pat. Nr. 57320 verwendet werden kann.

H. A. Frasch, Hamilton, Kanada. Am. Pat. Nr. 689391 und D. R. Pat. Nr. 151955 vom 24. Sept. 1901. Trennung des Ni und Co voneinander und von anderen Metallen.

Th. A. Edison, Llewellyn Park, Orange N. J. Kanad. Pat. Nr. 84700 vom 5. Jan. 1904. Behandlung von Nihaltigen Erzen.

Willis. Engl. Pat. Nr. 14731 von 1903. Gewinnung von Ni und Cu. Das Verfahren ist identisch mit demjenigen von Sjöstedt und James (Jahrb. **1903**. 691).

Shields. Engl. Pat. Nr. 14731 von 1903, veröffentlicht 18. Mai 1904. Elektrolytische Absch. von Cu und Ni aus Steinen und Erzen. Wie das Verfahren von E. A. Sjöstedt und J. H. James (Jahrb. **1903**. 691).

G. H. Gin. Franz. Pat. Nr. 344202 vom 22. Juni 1904. Herst. von Ni und seinen Legierungen. — Franz. Pat. Nr. 344203 vom 22. Juni 1904. Neues Verfahren zur Behandlung von Ni-Erzen und App. zu dessen Ausführung.

R. R. Maffet, Bayonne N. J. (Int. Nickel Comp.) Am. Pat. Nr. 774591, erteilt 8. Nov. 1904. Ofen zur Reduktion und zum Schmelzen von Nickeloxyden.

Zink.

Laugung von Erzen. — Zur Gewinnung von Chlorzink aus zinkhaltigen Materialien, wie Abbränden, Erzen, will E. H. Wikander[1] dieselben bei ca. 550° mit Chlorwasserstoffgas behandeln, event. bei Ggw. von Luft, und dann laugen. Der wesentlichste Nachteil der chlorierenden Röstung — Beseitigung des Na_2SO_4 — und der Nachteil der Laugung mit flüssiger Säure, die Verunreinigung durch Fe und die starke Azidität der erhaltenen Lsgg., soll durch das beschriebene Verfahren beseitigt sein. Es werden fast eisenfreie und neutrale Lsgg. gewonnen. Aus Abbränden mit 6 bis 7% Zn werde 90% des Zn mit 5 bis 7% der Abbrändemenge an HCl ausgebracht.

L. Höpfner[2] will Chlorzinklaugen dadurch anreichern, daß er diesen Zinksulfit und Chlorblei, die durch Laugung erhalten werden, zusetzt und erwärmt. Das in der Wärme llsl. Blei fällt als in konz. Zinkchloridlsg. unlsl. Bleisulfit quantitativ aus, und Zink reichert sich an.

Zinkmetallurgie. — In einem am 8. März 1903 vor dem Oberschlesischen Bezirksverein Deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage

1) D. R.-Pat. Nr. 158087 vom 11. Aug. 1903.

2) D. R.-Pat. Nr. 155065 vom 1. Mai 1902.

bespricht H. Brandhorst[1] die Zinkverluste bei der Zinkdestillation und die Aufarbeitung armer zinkischer Bergwerksprodukte. In den rheinischen Hütten betrage der Zinkverlust 6%, in Oberschlesien 25 bis 29%.[2] Vf. nahm nun Probedestillationen vor mit versch. nicht vollkommen entschwefelten Zinkerzen in aus Muffelmasse hergestellten Tiegeln. Es zeigte sich hierbei, daß kein Zn in den Rückständen verblieb, auch Muffelrückstände aus der Zinkhütte, im Tiegel erhitzt, wurde zinkfrei. Wenn somit Zink in den Rückständen der Muffeln des Großbetriebes verbleibt, so liegt dies nach Ansicht des Vf. darin, daß ZnO dampfförmig werden muß, um mit der Reduktionskohle in Berührung zu kommen, und daß alle schwer flüchtigen Substanzen leichter in dem Strome eines anderen Gases — hier des CO — verdampfen. Gegen Ende der Operation geht in der Muffel die CO- und Zn-Bildung sehr langsam vor sich, während beim Tiegelversuch CO_2 und N in den Tiegel diffundierte, welcher Gasaustausch das Verdampfen des ZnO und damit die Reduktion erleichterte.

Vf. beschreibt nun Versuche, welche die Zn-Verluste in den Muffelrückständen dadurch vermeiden sollten, daß durch Niederschmelzen der Beschickung eine Beschleunigung des Verdampfprozesses erreicht würde. Aus einer Mischung mit 16,3% Zn von 20 Teilen unvollständig gerösteter Blende, 5 Teilen weißem Galmei, 5 Teilen Cinder und einem Zuschlage aus 6 Teilen Ton und 2 Teilen Kalk wurden 15% Zn = 92% erhalten und eine Schlacke mit 3% Fe_2O_3, 20% Al_2O_3, 48% SiO_2, 28% CaO + MgO und 0,3% Zn.

Vf. bespricht dann noch die Aufarbeitung armer, zinkischer Bergwerksprodukte. Chlorierende Röstung lasse sich kaum anwenden, da der S nicht zur Sulfatisierung sämtlicher Basen reiche, auch halten die Laugerückstände immer noch wesentliche Zn-Mengen zurück. Aussichtsvoller erscheine Extraktion durch Alkalien und besonders ammoniakalische Fll., letztere bei Ggw. von Ammonsalz. Durch Kochen der Ammoniak-Zinklsg. lasse sich ZnO als ein Rohprodukt für reine Zinkgewinnung erhalten. Schließlich empfiehlt Vf. SO_2 zur Lsg. des Dolomites aus den Abhüben und Schlämmen, die dadurch auf Erze mit 50% verarbeitet werden können.

---

1) Z. angew. Chem. **1904**. 505 (15. April).

2) N. Tonindustrieztg. **1904**. 154. Zinkverluste 3% in Rückständen, 1% im Kondenser, 2 bis 3% durch Retortenwand, 0 bis 26% in den Retortenwänden, die in Zinkaluminat übergehen. Nach Firket „Annales des Mines de Belgique 1901" beträgt der mittlere Gehalt der Zinkrückstände in Belgien 1898: 4,1% Zn, 5,5% Pb, 0,209% Ag. Das Gewicht der Rückstände ist ca. 65 bis 70% der Erzbeschickung.

Wie Brandhorst suchen auch andere Erfinder eine wesentliche Verbesserung der Zinkerzverarbeitung durch Ausgestaltung eines Zinkschachtofens. Während Brandhorst die Schachtröhre in einem Flammofen auf einen Schlackenteller stellt und das Zink nach unten durch eine Röhre in die Vorlage führt, führt P. Schmieder[1] die Zinkdämpfe seitlich und sticht die Schlacke unten ab. Außerdem bläst Schmieder Luft in den Reduktionsschacht (s. Fig. 122). Das Erz wird mit Kohle und event. Zuschlägen gemischt in den Reduktionsschacht aufgegeben und sinkt allmählich herunter, zunächst Wasser und Luft abgebend, nach und nach gelangt es in die heißeren Stellen, und das gebildete Zn und CO kann durch die Röhren *B* in Vorlagen entweichen. Bei *Y*, an der heißesten Stelle des Lufteintrittes zu den Feuergasen im Heizschacht *S*, ist die Destillation beendet. Die kohlehaltige Räumasche gelangt weiter abwärts bis nach *J*, wo Luft eingeblasen wird, welche den an S gebundenen Zn-Gehalt der Asche oxydiert, das ZnO aufwärts treibt, das weiter reduziert und nutzbar gemacht wird. Die Schlacke wird bei *P* abgestochen.

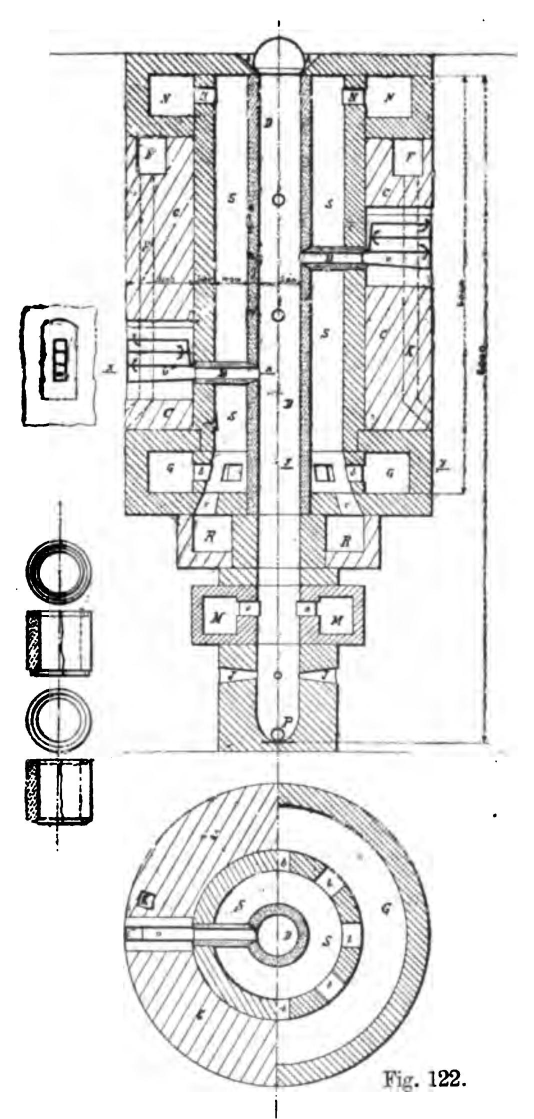


Fig. 122.

Die Idee von P. Schmieder scheint durch die Beobachtung bei dem Eisen-Hochofenbetriebe beeinflußt zu sein, wo in der Re-

1) D. R.-Pat. Nr. 140554.

duktionszone oft Zink aus dem Gemäuer austritt, besonders bei den heißer gehenden Ferrosiliciumhochöfen.

F. Kellermann[1] verwendet ebenfalls eine durch Generatorgas erhitzte Schachtröhre, wobei er der Beschickung ein Flußmittel, z. B. Flußspat zusetzt.

Lungwith[2] und v. Schüphaus[3] wollen ZnO unter einem Druck von 2 bis 3 Atm. reduzieren, letzterer im el. Ofen bei 1150°. O. Nagel will ZnO mittels heißen Wassergases, das in einen Schachtofen eingeblasen wird, reduzieren; CO_2 und H_2O sollen durch die beigemengte Kohle reduziert werden. Nach Am. Pat. Nr. 766279 vom 2. August 1904 empfiehlt er Kohlenwasserstoffe, welche eine höhere Zinkkonz. (in den Vorlagedämpfen) ergeben sollen. C. W. Wetherill[4] legt in den Schachtofen horizontale Heizkanäle, um die Beschickung rascher erhitzen zu können.

Das Verfahren von E. Herter[5] zum Gießen und Raffinieren von Zn ist den neuerdings fast ausschließlich angewendeten mehretagigen Öfen dadurch angepaßt worden, als das Sammelgefäß mit einer einfachen Hebevorrichtung versehen wurde. Wo Blei abzuscheiden ist, wie z. B. auf der Florazinkhütte O.-Schl., wo $2^1/_2$ % Pb entfernt werden, so genügt ein vor dem Abstich in der Sammelpfanne unterhaltenes Koksfeuer.

Eine neue Hütte (Hohenlohehütte) will SO_3 nach dem Kontaktverfahren herstellen.[6]

F. Kießling[7] bringt zur Verringerung der Bildung oxydischer Produkte bei der Zinkverhüttung einen Zusatz von 0,5 bis 0,8 % Chlornatrium in Vorschlag. 10 t Colorado- und Broken Hillerz mit 43 % Zn und 3,5 t Kohle gaben 832 kg oxydische Produkte und 450 kg Zn-Staub mit 0,5 % NaCl 360 kg oxydische Produkte und 240 kg Zinkstaub.

C. Ritter[8] weist auf die Schwierigkeiten beim Rösten fein zerkleinerter Erze (0,5 mm Korn) hin und auf das bessere Zinkausbringen beim Destillieren von Gemischen gerösteter Blende und Galmei gegenüber gerösteter Blende allein.

Schwefelsäureerzeugung in Broken Hill.[9] Die Erze werden mit 15 bis 25 % Gips vermischt und in einem Konverter

1) Berg- u. Hütt. Ztg. **63**. 369 (1904). 3) Chemikerz. (1895) 2127.
2) D. R. Pat. Nr. 83571. 4) Belg. Pat. Nr. 168010.
5) Engl. Pat. Nr. 8175 (1901); Chemikerz. **1904**. 358. Eine Sammelpfanne zum direkten Raffinieren des aus den Retorten ausgebrachten Rohzinks.
6) Chemikerz. **32** (1904).
7) Berg. u. Hütt. **62**. 613 (1903); Chemikerz. Rep. (1904) **15**.
8) Z. angew. Chem. 10. Juni 1904. 9) Eng. Min. J. **77**. 216.

am Boden auf 400 bis 500° C. erhitzt, hierauf wird Luft eingeblasen. Der S des Erzes wird total verbrannt. Aus 1 t Erz mit 14 % S können 12 cwt Kammersäure = 7 cwt konz. Säure erhalten werden. 40000 cubfot Kammer produzieren 35 t Kammersäure pro Woche.

Zinkgewinnung in Oberschlesien.[1] Cochlovius schlägt für die Verwendbarkeit der schlesischen Muffeln vor, die Destillationsdauer zu verlängern, um gegenüber der jetzigen 18 Std. Destillation bei 6 Std. Beschicken ca. 23 Std. Destillation zu erhalten. Er sucht dies durch kontinuierliches Entleeren und Beschicken der Muffeln zu erreichen, was in 40 Minuten pro Muffelpaar erreichbar sei. Die mehr und mehr zunehmende Verwendung von gerösteter Zinkblende in Oberschlesien nötigt die Hütten, entweder an eine intensivere Erhitzung der Muffeln oder an eine Verlängerung der Destillation zeitig zu denken, wenn die jetzigen Öfen beibehalten werden sollen.

Eine wesentliche Verbesserung der Retorten in bezug auf Haltbarkeit und Wärmeleitungsfähigkeit und damit der Zinkausbeute soll durch die nach Patent Engels hergestellten Retorten aus Carborundum erzielt werden.

Die Reduktionstemp. von ZnO wurde von Mc. A. Johnson[2] für reines ZnO und Holzkohle zu 1022°, bei Koks zu 1029° bestimmt, durch Beobachten des Auftretens bezw. Verlöschens der Zn-Flamme beim Erhitzen bezw. Abkühlen. Einige Erze mit Graphit zeigten 1120°.

Zinkelektrolyse. — Zur elekrolytischen Gewinnung von Zink aus Sulfatlösung verwenden Siemens & Halske A.-G.[3] 20 bis 50mal größere Anoden- als Kathodenstromdichte. Die Zinkschwammbildung werde durch Verunreinigungen, die Sekundärrkk. hervorrufen, und durch das Auftreten von Zinkhydrid verursacht. Letzteres läßt sich durch die genannte Anordnung, die die Ozon- und Überschwefelsäurebildung fördert, beseitigen und man erhält Zink in dichtem, glatten Zustande wie Elektrolytkupfer.

C. H. Burleigh, Electrolytic Production of Zinc and Lead from Complex Sulphide Ores.[4] Vf. teilt die komplexen Zn-Erze in zwei Abteilungen: 1. solche, deren Wert in ihrem Gehalt an Pb, Au, Ag und Cu liegt, und die 7 bis 12 % Zn enthalten, aber durch Schmelzen nicht erfolgreich behandelt werden können; 2. Erze, deren Wert in ihrem Zn-Gehalt liegt, die aber wegen der Anwesenheit

1) Engl. Min. J. 77. 216. 2) Ib. 77. 1045 (1904).
3) Engl. Pat. Nr. 16396 vom 25. Juli 1904.
4) Elch. Ind. 2. 355. (1904.)

von Fe, Pb usw. nicht profitabel destilliert werden können. In beiden Fällen trennt man das Zn-Sulfid von den anderen Sulfiden durch Zerkleinerung und nasse Aufbereitung oder durch Zerkleinerung und magnetische Aufbereitung mit oder ohne Rösten oder schließlich durch ein gemischtes Aufbereitungsverfahren.[1] Sind die ZnS-Kristalle groß, so kann eines der beiden Verfahren benutzt werden, sind sie jedoch klein und eng vermischt mit anderen Sulfiden, so versagen die magnetischen und mechanischen Trennungsmethoden. Vf. beschreibt eine Methode, mit der man Zn und Pb als Metalle gewinnt, während die Edelmetalle und Cu, Fe usw. in der Gangart bleiben und anderweitig gewonnen werden. Nach dem Zerkleinern und Rösten wird das geröstete Erz mit einer heißen „Sodalösung" (Natronlauge?) digeriert, die so lange gerührt und erhitzt wird, bis die Oxyde und Sulfate von Pb und Zn in Lsg. gegangen sind. Die Masse wird in einer Filterpresse behandelt und der Rückstand kann mit Cyanid zur Gewinnung der Edelmetalle behandelt oder durch einen Schmelzprozeß verarbeitet werden. Die abgepreßte Lsg. enthält Pb und Zn. Diese Lsg. wird mit 1,5 bis 1,7 Volt elektrolysiert, wobei das Blei in langen Kristallen oder als Schlamm ausfällt; unter 1,2 Volt gelingt die Bleiausfällung nicht, über 1,7 Volt wird Zn mit ausgeschieden. Bei genügender Achtsamkeit (!) erreicht man, daß keine Spur von Zn in dem Blei enthalten ist. Von dem schwammigen Blei wird die Lsg. abgepreßt und das Blei, welches sehr rein ist, eingeschmolzen. Die Lsg. geht zur Zn-Elektrolyse, deren Einzelheiten geheim gehalten werden. Nach diesem Verfahren erhält man gute Zn-Niederschläge zwischen 10 und 200 Amp./Quadratfuß und zwischen 2,5 bis 7 Volt. Die Kathode ist so groß, daß zwei Mann sie noch regieren können, wenn der Zn-Niederschlag 1 Zoll dick geworden ist. Die Stromausbeute beträgt 95 %. Als Anode können versch. Materialien dienen, am besten eine bestimmte Kohlensorte. Als Kathoden dienen Zn-Platten, doch kann man auch anderes Material nehmen, welches man zuerst 15 Minuten mit einer dünnen Schicht von Zn-Schlamm überzieht. Das Zn läßt sich dann leicht von der Kathode später entfernen. Ggw. von Eisen ist möglichst zu vermeiden. Die Stärke der Lsg. ist innerhalb gewisser Grenzen von geringem Einfluß. 25 bis 40 proz. Sodalsgg. plattieren gleich gut, doch sollten die Lsg. mindestens 3 % Zn enthalten. Das niedergeschlagene Zn ist dicht, hart und kohärent, läßt sich leicht schmelzen und ist sehr rein. Vf. gibt noch Anlage- und Betriebskosten.

1) Vgl. Jahrb. **1903**. 706.

Swinburne gibt einige Daten über seinen Zink-Chlorprozeß.[1] 1897 wurden die ersten Patente genommen und dann lief ein Elektrolyseur mit 3000 Amp. drei Monate in Milton. Hierauf übernahm die Castner-Kellner-Comp. das Verfahren und will zunächst Chlorzink herstellen, was besondere Raffination erfordern wird, um es verkaufen zu können.

Der Aufklärung der Vorgänge bei der schmelzflüssigen Elektrolyse von Blei- und Zinkchlorid dienen zwei Arbeiten aus dem elektrochem. Laboratorium des Polytechnikums Zürich, von A. Appelberg[2] und Siegfr. Grünauer.[3] Ersterer untersucht das Verhalten von geschmolzenem Bleichlorid bei der Elektrolyse in Rücksicht auf die Beziehung zwischen Stromdichte und Ausbeute. Diese wächst mit der Stromdichte. Mischungen von Bleichlorid mit Alkalichlorid zeigten folgende Schmelzpunkte:

$PbCl_2 : \frac{KCl}{NaCl}$	12:0	8:4	6:6	0:12
Temp. bei KCl	500°	448	428	730
„ „ NaCl	500°	440	545	770

Die eutektische Mischung $PbCl_2 : KCl$ ergab bei 35 mm Anodenabstand im V-Rohre:

	Stromstärke	2	1	0,5	0,1 Amp.
Stromausbeute	bei 600°	99,0	96	95	90 %
„	„ 500°	99,7	99	97	93 „
„	„ 700°	97,6	95	91	62 „

im Zylinderrohr bei 35 mm Anodenabstand vom Boden bei 500°

97,3	96,8	95	83 %

Die eutektische Mischung $2PbCl_2 : NaCl$ ergab analoges Resultat.

Im Zylinderrohr bei 35 mm Anodenabstand vom Boden bei 600° und reiner $PbCl_2$-Lsg.

			0,3 Amp.
93	84	79	44 %

Eisenchloridzusatz reduzierte die Stromausbeute rapid (2 % $FeCl_3$ auf 20 %). Die Ursache des günstigen Einflusses des Alkalichloridzusatzes auf die Ausbeute liegt daran, daß dieser Zusatz die Bleinebelbildung im Elektrolyten augenscheinlich verhindert.

Den Ursachen der Schwierigkeiten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink geht die Arbeit von Grünauer in sehr gründlicher Weise nach. Wenn man verschiedene

1) Int. Elektr. Kongress St. Louis, Elch. Ind. **1904**. 404.
2) Z. anorg. Chem. **36**. 36 bis 75 vom 23. Juni 1903.
3) Ib. **39**. 389 bis 476 vom 16. Juni 1904.

Chlorzinksorten des Handels im Schmelzflusse elektrolysiert, so beobachtet man ein ganz verschiedenes Verhalten bei der Elektrolyse, das eine Präparat ist gut elektrolysierbar, das andere schlecht. Um neutrales und wasserfreies, gut elektrolysierbares Chlorzink zu erhalten, sind folgende Vorschläge gemacht worden: R. Lorenz und H. Schultze[1] a) anhaltende Elektrolyse, b) Einführen von Zn in geschmolzenes $ZnCl_2$. R. Dietz[2]: Verdunstenlassen einer neutralen 86 proz. Lsg. von $ZnCl_2$ bei 50° über Phosphorsäureanhydrid. Bunsen: Einschmelzen mit Salmiak, von Borchers als bestes Mittel gegen die von Lorenz beschriebenen Schwierigkeiten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink bezeichnet. Analog einem Vorschlage von Th. W. Richards[3]: das Überleiten oder Durchleiten von HCl. Steinhart, Vogel und Frey[4]: das Durchleiten von Luft.

Die gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten erwiesen sich nun als salmiakhaltig. Das reine, auch von jeder nur spurenweisen Verunreinigung freie Chlorzink des Handels ist „schlecht elektrolysierbar". Vf. untersuchte auch die Stromausbeuten im Zylindertrog, wo also Anode und Kathode sich direkt gegenüberstehen. Abstand 1 cm, Eintauchtiefe des 4 mm starken Anodenstabes 4,5 cm, Dauer der Elektrolyse 90 Min.

	Stromausbeute	bei	0,5 A.	1,0 A.	2,0 A.	3,0 A.
Äquimol. Gemisch	$ZnCl_2 : KCl$	600°	59	77	92	95 %
„ „	$ZnCl_2 : NaCl$	600°	55	72	84	90 „
„	64,64 % $ZnCl_2$ 35,36 % NaCl	600°	39	73	89,6	91 „
	reines $ZnCl_2$	600°	23	67	74	76 „
	„ „	525°	—	—	79,7	— „
	„ „	680°	—	—	32,3	— „

Die Metallnebelbildungen ließen sich gut beobachten. Vf. untersuchte ferner die Trennung von Fe und Zn durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride. 128,7 g $ZnCl_2$ und 1,3 g Fe wurden angewendet.

Amp.-Minuten vom Beginn der Elektrolyse	120	360	480	840	1320
% Fe des Regulus	100	2,5	0,98	0,17	0
% Zn des Regulus	0	97,5	99,02	—	—

---

1) Z. anorg. Chem. **20**. 323 (1899).
2) Ib. **20**. 241 (1899).
3) Ib. **10**. 1 (1895).
4) Jahrb. **6**. 315 (1899); Engl. Pat. Nr. 19878 von 1898.

Ein Arsengehalt wurde bei der Behandlung mit HCl (Durchleiten) quantitativ verflüchtigt.

Elektrothermische Verfahren. — Edelmann und Wallin erhitzen die Beschickung im elektrischen Lichtbogen mit Hilfe einer glockenförmigen und einer ringförmigen Elektrode.[1] Der Ofen (Fig. 123 u. 124) ist eine Ausgestaltung mit der hohlen Siemens-Elektrode[2], nur werden die Zinkdämpfe nicht wie bei Siemens nach oben, sondern nach unten abgeleitet, wo sie sich in einer Vorlage verflüssigen sollen.

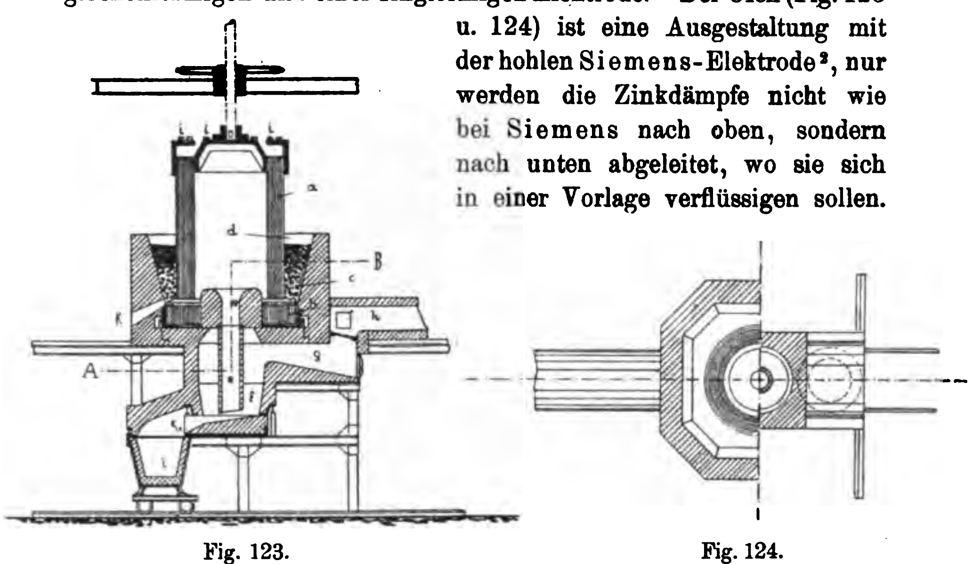


Fig. 123. Fig. 124.

Die Zinkdämpfe treten in die Glockenelektrode, die als Wärmeausgleicher und Druckregler dient. Das von der ringförmigen Glockenelektrode *b* umgebene Rohr *e* führt die Zinkdämpfe in eine erste Vorlage *f* und eine zweite Vorlage *g*, die mit der Flugstaubkammer in Verbindung steht. Durch *k* kann die Schlacke abgestochen werden.

Patente.

A. Kunze und Dr. K. Danziger. D. R.-Pat. Nr. 149161 vom 22. Febr. 1903. Absch. des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens. Haufenlagerung während mehrerer Wochen bei gleichzeitiger Erwärmung auf 50 bis 300°, wodurch der Schwefelkies in Oxyd und Oxydulsulfat übergeht; nach Auslaugen sind die Blenden angereichert. — D.R.Pat. Nr. 151770 vom 5. März 1903. Zus. zu obigem Pat. Der größere Oxydationsangriff des Schwefelkieses bewirkt auch eine größere Zerbröckelung gegenüber Zinkblende und ermöglicht durch Absieben eine Trennung.

V. Bermont, Paris. Ung. Pat. vom 17. Novbr. 1903. Gewinnung chem. reiner Zinkverbb. aus zinkoxydhaltigen Zinkerzen.

E. H. Miller, London. Engl. Pat. Nr. 20465 vom 19. Sept. 1902. Schwer

1) Chemikerz. **1904**. 358; D. R. Pat. Nr. 158545.

2) Z. Elchem. **1904**. 765.

schmelzbare Bleizinkerze werden mit Zusatz von Kieselsäure und Pech brikettiert und destilliert. Sb, Bi, Se, Te gehen zuerst fort, Pb und Ag werden aus dem Rückstand gewonnen.

The Waring Chemical Comp., Welb, V. St. Nord-Am. D. R. Pat. Nr. 149557 vom 21. Dez. 1902. Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lsgg. Erze werden mit einer Ferri- oder Ferrosulfatlsg. mit 1,5 % H_2SO_4 gelaugt, die erhaltene Lsg. mit frisch gefälltem ZnS von Cd und Cu befreit und mit H_2S versetzt bei 75°, wodurch man ein reines ZnS erhält und die saure Lsg. zur Wiederverwendung beim Laugen.

A. R. Bruna. Span. Pat. Nr. 33032 vom 21. Dez. 1903. Direkte Gewinnung des Zinks aus reinen Erzen durch Vermischen dieser mit Kohle und Erhalten des Gemisches unter Druck und hoher Temp. im elektrischen Ofen, sowie Verwertung der erhaltenen gasförmigen Produkte.

C. S. Brand, Dorridge, England. Belg. Pat. Nr. 175533/34, ausgef. 29. Febr. 1904. Verbesserungen in der Gewinnung des Zinks.

L. Courtois, Watermael. Belg. Pat. Nr. 175655 vom 22. Febr. 1904. Vollständige Reduktion und Kondensation von Zinkdämpfen im Gemisch mit Reduktions- oder Verbrennungsgasen zum gänzlichen Metallzustand ohne Bildung von oxydierenden Nebenprodukten.

J. Arbaiza y Baroa und A. C. Botella. Span. Pat. Nr. 33740 vom 20. April 1904. Gewinnung von Zn durch Elektrolyse und von Schwefelsäure als Nebenprodukt, bei Verwendung von Blenden.

E. W. Engels, Essen a. d. R. D. R.-Pat. Nr. 154536 vom 27. März 1901. Retorte für die Destillierung von Zink. Aus Carborundum bestehend.

C. W. Sexton, Brooklyn. D. R.-Pat. Nr. 155750 und Engl. Pat. Nr. 7692 vom 2. April 1903. Behandlung von Zinkerzen. Destillieren mit eisenhaltigen Zuschlägen; Behandlung der Rückstände in magnetischen Separatoren, wobei die magnetischen obersten Stücke die Edelmetalle enthalten, aus den Tailings kann die Kohle herausgezogen werden.

T. A. P. Sjögren, Stockholm. Schwed. Pat. Nr. 18266 vom 22. April 1902. Herst. von Zink. Die Zinkdämpfe sollen in einem zu erhitzenden App. von den sie begleitenden Gasen (CO und CO_2) durch Zentrifugalkraft getrennt werden, was bei Verarbeitung armer Zinkerze wichtig sei.

Ch. S. Brand, Knowle Engl. Engl. Pat. von 1904 Nr. 263 und 3628. Zinkextraktion.

Cunnington. Engl. Pat. von 1904 Nr. 4766. Extraktion und Reinigen von Zink. Mischen des gerösteten Erzes mit Chlorzink, Zusatz von HCl, Neutralisation, um Fe-Lsg. zu vermeiden.

J. L. Babé und A. Trieurt. Franz. Pat. Nr. 294831 vom 13. Nov. 1903. Verfahren und App. zur Darst. von Zink.

Kaiser. Engl. Pat. 1903. Nr. 5420, veröff. 24. Februar 1904. Elektrolytische Darst. von Zink.

J. Armstrong, London. D. R.-Pat. Nr. 151021 vom 26. März 1902. Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen durch Reduktion des Pb- und Ag-Gehaltes unter Verschlackung des Zn-Gehaltes. Die Erze werden mit soviel Reduktionsmaterial als zur Reduktion von Pb und Ag erforderlich ist und in mit Wind betriebenem Schachtofen — vorteilhaft nach D. R.-Pat. Nr. 132139 — niedergeschmolzen, wobei Zn verschlackt. Diese Schlacke kann nach Mahlen und Zusatz von Reduktionsmaterial in gewöhnlicher Weise auf Zn verarbeitet werden.

E. H. Hopkins, South Kens. London. Am. Pat. Nr. 754141, erteilt 8. März 1904. Gewinnung von Zink. Vgl. Engl. Pat. Jahrb. 1903.

C. V. Pettraeus, Jola Kansas. Kanad. Pat. Nr. 83950 vom 17. Nov. 1903. Behandlung von Zinkerzen.

Siemens & Halske. Franz. Pat. Nr. 345154 vom 27. Juli 1904, Belg. Pat. Nr. 178642 vom 27. Juli 1904. Elektrolytische Ausgewinnung des Zinkes aus Sulfatlsgg. Vgl. Text.

C. H. T. Havemann. Franz. Pat. Nr. 318590 vom 13. Juni 1904. Zus.-Pat. Behandlung von gemischten Blei- und Zinkerzen.

Dr. A. Alberti, Goslar a. H. D. R.-Pat. Nr. 154518 vom 9. Juni 1903. Verarbeitung von im Bleihüttenbetriebe fallenden zinksulfid-, eisen- und kieselsäurehaltigen Schlacken durch Behandeln der Schlacken mit Säuren und nachfolgende Röstung. Die fein zermahlene Schlacke wird mit kalter Säure verrührt und die erhaltene Gallerte vorsichtig geröstet. Durch Auslaugen erhält man eine eisenfreie Zinklsg. mit vollem Zinkausbringen.

A. H. Imbert, Grand Montrouge. D. R.-P. Nr. 154695 vom 15. Nov. 1903. Gewinnung von Zn, Pb und anderen zu S geringere Verwandtschaft als Cu besitzenden Metallen aus deren Sulfiden. Durch Schmelzen mit Cu-Spänen.

C. Cory, Swansear, England. Engl. Pat. Nr. 14013 vom 23. Juni 1903. Behandlung von Erzen. Zinkische Erze werden oxydiert, brikettiert und in mit Carborund ausgekleideten Retorten destilliert.

Blei.

Die Bleiraffinationsanlage der Canadian Smelting Works[1] in Trail soll auf eine Tagesproduktion von 50 t vergrößert werden. Das Elektrolytblei soll sich besonders für Bleiweißherst. eignen.[2]

Patente.

A. Savelsberg. Engl. Pat. Nr. 24493 von 1903, veröff. 24. August 1904, und Span. Pat. Nr. 32868 vom 24. Nov. 1903. Entschwefeln von Bleierzen. Erz mit Kalkstein gemischt und der Einwirkung von Hitze und Luft ausgesetzt, um die Entschwefelung in einer Prozedur durchzuführen.

W. Mills, London, übertragen auf A. O. Granger, Cartersville, Ga. Am. Pat. Nr. 754667 vom 15. März 1904. Darst. von Bleisalzen. Bleihaltige Substanzen werden mit konz. Kieselfluorwasserstoffsäure erhitzt. Aus dieser Lsg. erhält man durch Umsetzung das gewünschte Bleisalz (z. B. mit Salpeter das gewünschte Bleinitrat).

J. B. Hannay. D. R.-Pat. Nr. 151863 vom 30. Nov. 1901. Kühlvorrichtung für Anlagen zum Verdichten und Sammeln von Bleirauch.

Ganelin u. Akkumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin. Engl. Pat. Nr. 1767 von 1904. Extraktion von Metallen wie Pb und Ag aus ihren Erzen. Verbesserungen seines Verfahrens, Blei- und Silbersulfid in Halogensalzen zu lösen und durch Elektrolyse auszufällen.

Ch. H. Rider, St. Louis. Am. Pat. Nr. 759192, erteilt 3. Mai 1904. Behandeln von Bleierzen. Aufeinanderfolge eines Löse- und Fällungsvorganges.

E. W. Engels, Düsseldorf. Am. Pat. Nr. 755222. Behandlung von bleihaltigen Erzen in Gefäßen, deren Wände aus Carborund-Tongemischen mit 25 bis 90 % Carborundum bestehen, welche gegen Angriff widerstandsfähig sein sollen.

---

1) Verfahren von A. G. Betts, vgl. Jahrb. **1903**. 716.

2) Elch. Ind. **1904**. 509.

Eisen.

Roheisenerzeugung.

E. Belani[1] empfiehlt Klassierung des Erzes für Hochofenbeschickung, da diese Winddurchzug, Reduktion und Kohlung beeinflusse.

E. Terzsch[2] schildert die Behandlung von Hochöfen bei „Rohgängen“ und analogen Störungen.

B. Osann[3] untersucht die zerstörenden Einflüsse auf feuerfestes Material in Flammöfen und Hochöfen.

Nach Bratke[4] soll der von Th. Stapf eingeführte kontinuierliche Roheisen- und Schlackenabstich in Trofaiach erprobt sein.

Nach B. Osann[5] ist der schwer zu beseitigende Staub in Hochofengichtgasen verdampfte Schlacke.

Axel Sahlin[6] gibt Hauptdimensionen verschiedener neuerer Hochöfen.

K. Pietrusky[7] beschreibt die Schlackenzementindustrie in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

F. Wittmann[8] untersuchte die Schlacken bei der Ferromanganerzeugung.

Mathesius[9] studierte die Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen, die Konstitution der Schlacken, ihre industrielle Verwertung.

Schlöffel[10] konstatierte, daß das Granulationswasser keine Bestandteile aus der Hochofenschlacke aufnimmt.

Canaris[11] will nun die Granulierung in Kalkmilch vornehmen, als ein Ergebnis seines Artikels „Hochofenschlacke und Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie“.

E. Münker[12] untersucht den Gasgehalt flüssiger und fester Eisensorten.

J. Gaylay[13], Einfluß desselben auf die Qualität des Rohgusses.

Theisen berechnet die Reinigungskosten von 1000 cbm Gichtgas in der Theisen-Zentrifugal-Waschanlage 22,1 Pfg., in Skrubber- und Ventilatorreinigern 54,2 Pfg., in Waschventilatoren noch mehr.

1) Stahl u. Eisen **23**. 777. 2) Ib. **23**. 818. 3) Ib. **23**. 823.
4) Ib. **23**. 1033, 1082. 5) Ib. **23**. 870.
6) Ib. **23**. 1170; siehe auch Stahl u. Eisen **24**. 401 (1904) (Eisenpanzerofen).
7) Chem. Z. **3**. 473. (1904); **24**. 387. Gesichtspunkte für den Bau amerikanischer Hochöfen; **24**. 624.
8) Stahl u. Eisen **24**. 16.
9) Ib. **24**. 1000; Z. Elch. **1904**. 539.
10) Ib. **24**. 813. 12) Eng. Min. J. **77**. 609.
11) Ib. **24**. 1009. 13) Stahl u. Eisen **24**. 26.

Das größte Aufsehen hat der Vorschlag von James Gaylay erregt, den Gebläsewind durch Ausfrieren zu trocknen, wodurch wesentliche Vorteile beim Hochofenbetrieb erzielt würden. Die Ansichten hierüber sind noch nicht geklärt.

L. Porter[1] untersuchte das Verhalten des Zinkes im Hochofen und sein Vorkommen an den verschiedenen Orten des Hochofenbetriebes.

Eisenerzbrikettverhüttung. — Gröndal[2] berichtet über die Verhüttung von Eisenerzbriketten aus Schlichen von der magnetischen Aufbereitung in Herräng. Durch Rösten bei 1300° wurde der S auf 0,003—0,007 % entfernt, wobei kleine Korngröße die Entschwefelung erleichterte. Bei der Verhüttung im Holzkohleofen wurden 50 hl Holzkohle verbraucht und ein Roheisen mit weniger als 0,01 % S und wenig über 0,01 % P erblasen.

F. G. Stridsberg empfiehlt als Röstofen für Erzbrikette den Rollofen, wie er in Zementfabriken neuerdings verwendet wird.

J. B. de Alzugaray[3] mischt das pulverisierte Erz außer mit dem Red- und Flußmittel mit einem Raffiniermittel: Natriumchlorid, Silikat und Kalk.

Weißkopf[4] zieht das Sinterungsverfahren mit Wassergas nach Dellwick-Fleischer eventuell mit einer Abart von A. D. Elbers, welcher 3—5 % feingemahlener Schlacke als Flußmittel zusetzt, und das Verfahren der Scoria, vor. Letzteres bringt Feinerze mit durch Wasserdampf aufgeschlossener Hochofenschlacke zusammen, wobei nach Behandlung mit 8^{at} Wasserdampf in einem Kessel Erzbrikette erhalten werden. Die Kosten des ersten Sinterungsverfahrens werden zu 3—3,50 Mk. per Tonne angegeben. Zum Brikettieren von Kiesabbränden empfiehlt R. Mewes Torfschlamm.

Eisengießerei. — J. Hörhager berichtet[5], daß in Turrach, Obersteiermark, titanhaltiges Holzkohlenroheisen mit 0,1—0,15 % Ti hergestellt werde, das für Hart- und Maschinenguß beliebt sei.

O. Simmersbach[6] bespricht die Einteilung und Bewertung des Gießereiroheisens. Grob- und Feinkorn hängt mehr oder

1) Stahl u. Eisen **24**. 1372.
2) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **52**. 589 (1904).
3) Am. Pat. Nr. 768551/53 vom 23. August 1904; El. Ind. **4**. 30 (1904).
4) Stahl u. Eisen **24**. 1225.
5) Öst. Z. Berg- u. Hüttenwesen **52**. 571 (1904).
6) Glückauf **24**. 1324 (1904).

weniger vom Graphitgehalte und dieser in der Hauptsache vom Si-Gehalte ab. Dieser bestimmt also die Bewertung.

W. E. Everette[1] will Eisen für Panzerplatten, Werkzeug, Schienen in einer Guß- und Härteoperation aus Roheisen oder Erz (!) dadurch erhalten, daß das zerkleinerte Roheisen mit 66 % eines Flußmittels erhitzt, von $^1/_8$ Fe_2O_3, $^1/_8$ Al, $^1/_8$ Alkalinitrat und $^5/_8$ Kohle und Cyanid (Roheisen $^2/_8$ Cyanid, Erz $^1/_8$ Cyanid). Die Schmelzung vollziehe sich schnell. Dann wird eine Lsg. von Cyanid mit pulverisierten Schwefelverb. von Mo, oder von Met. Cr, Mn, Al eingeführt, ausgegossen, die Oberfläche des Metalls gereinigt und einem Sprühregen von flüssiger CO_2 über das glühende Metall unterworfen.

Nach Sulzer-Großmann[2] beträgt die Schwefelaufnahme ohne Kalkzuschlag 59 %, bei Kalk in $^1/_8$ der Koksmenge reduziert sich die S-Aufnahme auf 14 % des im Koks vorhandenen S, man kann jedoch nur $^1/_4$—$^1/_5$ zusetzen. Nach Wüst[3] verminderte ein Zuschlag von 1 % Mn-Erz und 1 % Kalk vom Fe-Gewicht den S-Gehalt von 0,111 % auf 0,064 %. Den Eisenabbrand im Kupolofen ermittelte Sulzer-Großmann zu 0,78—1,63 % und Wedemeyer beim Guß aus Flammöfen zu 1,26—1,45 %.

Moldenke[4] macht auf die Wirkung von im Roheisen gelösten FeO aufmerksam.

O. Leyde bespricht die Einflüsse der Rohmaterialien beim Gießen auf das Endprodukt in einem Artikel „Angewandte Chemie im Gießereibetriebe".

Wedemeyer[5] findet, daß nur größere Mengen Manganerz den Übergang vom Koks-S in das Eisen verhindern und daß derselbe Zweck durch Kalk und Sand erreicht werde.

Flußeisenerzeugung. — Über verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen trug Zivilingenieur R. M. Daelen-Düsseldorf gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf am 23. u. 24. April vor.[6] Die Flußeisenerzeugung im Herdofen hat seit der Erfindung von Martin im Jahre 1866, die auf der Schmelzung von Roheisen und Schmiedeeisen beruht, eine stets steigende Bedeutung gefunden und an vielen Orten das Bessemerverfahren verdrängt, da es einen vorzüglichen

1) Am. Pat. Nr. 774167 vom 8. Nov. 1904.
2) Stahl u. Eisen 23. 1134.
3) Ib. 24. 28.
4) Ib. 24. 527.
5) Stahl u. Eisen 24. 1316.
6) Chem. Z. 1904. 450; Stahl u. Eisen 24. 507.

Ersatz für Puddeleisen darstellt. Beim Duplexprozeß, der 1878 in Witkowitz ausgeführt wurde, wurde das flüssige Roheisen in einer Bessemerbirne vorgefrischt und im Herdofen fertig verarbeitet. R. Daelen und L. Pscholka nahmen das Vorfrischen unmittelbar am Hochofen durch Überblasen des Roheisens mit dem Hochofenwind in einem kastenförmigen Konverter vor, wodurch sich die Bessemeranlage ersparte. Um die zerstörende Wirkung der Stichflammen auf die Wand zu vermeiden, macht Vf. den Vorschlag, radial oder tangenial gestellte Düsen zu verwenden, so daß sich die Flammen im Mittelpunkt treffen. Der Wärmeüberschuß könnte durch Zusatz von Eisenerz ausgenützt werden. Der Bertrand-Thielprozeß[1] besteht in der Anwendung mehrerer Öfen, wodurch das Vorfrischen und Fertigmachen getrennt behandelt wird, was eine Beschleunigung der ganzen Operation bewirkt. Das kontinuierliche Schmelzverfahren von Talbot hat große Erfolge aufzuweisen. Ein großer Ofen von 100 bis 200 t gibt nur $^1/_4$ seines Inhaltes bei jedem Abstich ab, worauf wieder flüssiges Roheisen zugeführt und gefrischt und fertig gemacht wird. Die große Oberfläche, die geringe Schlackenstärke, die Kontinuität des Verfahrens bedingen eine gute Wärmeausnutzung und schnelleres Arbeiten. Ein Zusatz von 20 % des Eiseneinsatzer an Erz brachte das Ausbringen auf 107 %.

Das Bestreben den Erzzusatz zu vermehren, hat zu dem Vorschlage geführt, dem Bade noch C zuzusetzen, was aber erfolglos erscheint. Ein Weg wäre der, Vorreduktion des Eisenerzes in einem zweiten Ofen und Zusatz des erhaltenen Eisenschwammes an Stelle von Schrott im Herdofen.

An gleicher Stelle behandelte Dr.-Ing. E. Schrödter die Entw. der deutschen Eisenind. in den letzten 25 Jahren. Nach seiner Ansicht habe es den Anschein, als ob die Fortschritte in der Eisenerzeugung der nächsten Zukunft mehr Qualitäts- als Quantitätsleistungen betreffen werden.

Der Monell-Prozeß, welcher auf den Homestead-Stahlwerken ausgeübt wird, beruht auf vorgängiger Erhitzung des Erz-Zuschlaggemisches beim Siemensmartin-Prozeß. 3 t Kalkstein und 1 bis 1,2 t Eisenerze werden $1^1/_2$ Std. auf Mangnesiaherd erhitzt und dann mit 40 t flüssigem Roheisen übergossen, wobei eine lebhafte Rk. eintritt. Nach 2 Std. kann die Schlacke abgelassen werden.

1) Thiel hatte den Vorschlag gemacht, die Rückwand des Martinofens mit Abstichöffnung zu versehen. Nach Surzycki haben sich zwei übereinander befindliche Abstichöffnungen in Czenstochau bewährt.

	C	Si	Mn	P	S	Fe
Roheisen	3,9	0,5–0,9	0,8–0,9	0,5–0,8	0,04–0,07	–
Erz	–	3,0	0,1	0,1	–	64
Stahl nach Entschlackung	2,0–2,5	Spur	0,1–0,15	0,04	0,04	–
Stahl nach weiterer Erhitzung (Entkohlung)	0,25–0,30	–	0,38–0,40	0,015–0,016	0,024	–

Die Chargendauer beträgt $7^1/_2$ bis $8^1/_2$ Std., das Ausbringen 100 bis 102 % des Roheisens.

Carl Otto[1] betont die Möglichkeit direkter Stahlerzeugung durch Ausführung des Reduktionsvorganges unter Druck, wobei sich der Erzsauerstoff direkt und vollständig mit der Kohle verbinden lasse.

R. M. Daelen schlägt vor[2], ein Gemenge von Eisenerz und Kohle mit einem Eisenmantel zu umgeben, der Gas noch entweichen läßt, diese Pakete in einem Rollofen zu reduzieren und dann in einem Flußeisenbade einzuschmelzen. Später will er[3] statt der eisengemantelten Pakete Ziegel aus Eisenerz, Kohle und Bindemittel verwenden, wobei die äußere Hülle der Ziegel mehr Bindemittel enthalten soll als der Kern.

Nach O. Wedemeyer soll der Eisenabbrand im Flammofen $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ % betragen wenn man durch angemessenen Kalksteinzuschlag für eine genügend starke Schlackendecke Sorge trägt.[4]

Gesichtspunkte für die Eisenerzbewertung stellt O. Simmersbach auf.[5] Hauptsächlich kommt der Koksverbrauch in Betracht, der von der Reduzierbarkeit der Erze abhängt, die dadurch bestimmt ist, wieweit CO zur Reduktion genügt und wieweit fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel in Betracht kommt. Vf. ordnet die Eisenerze nach ihrer Reduzierbarkeit von den schwer reduzierbaren Eisensilikaten zu den leicht reduzierbaren, gerösteten Spateisensteinen und hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit vom leicht schmelzbaren quarzhaltigen Erz zum schwer schmelzbaren manganreichen Erz.

Wegen der Schwierigkeit der Beschaffung von Alteisen und Erz zur Stahlerzeugung beim Siemensmartin-Verfahren schlägt A. Goldstein zur Vermeidung dieser Zusätze eine Kombination einer Bessemerbirne und Martinofen vor. Flüssiges Roheisen würde in einem Konverter durch Lufteinblasen entkohlt und der Konverter nach Zurückkippen als Martinofen arbeiten lassen.[6]

1) Chem. Z. **1900**. 1033, **1902**. 181, **1904**. 849.
2) D. R.-Pat. Nr. 154578 vom 11. Jan. 1903.
3) D. R.-Pat. Nr. 154580 vom 23. Mai 1903.
4) Stahl u. Eisen **24**. 312 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 87.
5) Glückauf **40**. 313 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 112.
6) Stahl u. Eisen **24**. 341 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 112.

Den Schlußstein der Entw. der modernen Hochöfen bildet der Burgersche Eisenpanzerofen, dessen Schacht und Rost aus einem Gußpanzer mit einer 100 mm starken feuerfesten Auskleidung bilde. 6 l Kühlwasser pro 1 qm Mantelfläche genügen zur Kühlung. Der Bruckhausener Hochofen liefere 500 t Thomaseisen täglich mit demselben Koksverbrauch wie bei steinernen Öfen — 1 t pro 1 t Eisen —.[1]

Lunkerbildungen in Stahlblöcken werden nach Goldschmidt durch Einführen von Thermit in Blechbüchsen in den oberen Teil des Blockes vermieden. Jul. Riemer[2] setzt auf die Blockform einen mit Generatorgas und Druckluft geheizten Brenner.

Über Kleinbessemerei handelt ein Artikel von Unckenbolt[3] und über kleine Martinöfen H. Eckardt.[4] In beiden Fällen betragen die Herstellungskosten ca. 10 Mk. per Tonne Stahl.

Über Stahlformgußtechnik schreibt Osann.[5] Raapke[6] bläst in einem kleinen Konverter O-reiche Luft durch das Bad und dann auf das Bad, gibt Ferrosilicium und Ferromangan zu und sticht ab.

R. Genzmer[7] empfiehlt den Bertrand-Thiel-Prozeß bei hohem P- und S-Gehalt, bei ziemlich P-freiem Fe die Arbeitsweise von Donawitz mit flüssigem Roheisen, bei nicht zu hohen und nicht oft wechselnden Qualitätsansprüchen das Talbotverfahren.

Zur Heizung von Martinöfen kann Koksofengas mit Teerzuführung verwendet werden.[8]

Nach Darby auch Mondgas.

Elektrische Eisenerzeugung. Eine klare, sachliche Übersicht über die Anwendung des elektrischen Ofens in der Metallurgie des Eisens liefert der Vortrag von P. Mc. N. Bennie[9] von Niagara Falls vor der American Foundrymens Association in Philadelphia. Nicht alles könne man vom elektrischen Ofen verlangen, der als metallurgisches Hilfsmittel immerhin kostbar im Betriebe sei und daher denjenigen Anwendungen vorbehalten werden soll, bei welchen seine Überlegenheit über die gewöhnlichen Arbeitsmethoden klar sei. Bennie unterscheidet dann folgende Anwendungsmöglichkeiten:

1. Raffination und Umwandlung in Stahle des geschmolzenen Roheisens.

---

1) Stahl u. Eisen **24**. 401 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 112.
2) Ib. **23**. 1196.
3) Ib. **23**. 1227.
4) Ib. **24**. 347.
5) Ib. **24**. 650 u. f.
6) Jern. Kont. Ann. **1904**. 173.
7) Stahl u. Eisen **24**. 1418.
8) Eng. Min. J. **78**. 708.
9) Elch. Z. **1904**. 307.

2. Raffination und Umwandlung in Stahle von kaltem Roheisen oder Eisenabfällen.
3. Direkte Gewinnung von Eisen und Stahl aus Erzen.
4. Herst. von Eisenlegierungen
   a) aus Eisenerzen und Metallerzen
   b) aus Eisen und den Erzen des zu legierenden Metalles.

Als Ofentypen unterscheidet Bennie:

Elektrische Lichtbogenöfen (Strahlungsöfen): Stassano und R. Chavarria-Contardo.

Lichtbogen-Widerstandsöfen: Heroult, Keller, Harmet und Sjöstedt.

Widerstandsöfen mit granuliertem Widerstandsmaterial: Girod.

Widerstandsöfen, wobei das geschmolzene Material den Widerstand bildet und direkt erhitzt wird: Gin.

Widerstandsöfen mit Erhitzung durch induzierte Ströme: Kjellin.

Schließlich weist Bennie darauf hin, daß Gießereien ihr Produkt dadurch verbessern können, daß das aus dem Cupolofen in einen fahrbaren Tiegel abgelassene Gußeisen unter zwei Elektroden zur Raffination gebracht werden kann.

Zu den interessantesten der mannigfachen Aufsätze des Jahres 1904 über elektrische Eisenherstellung gehört der „Bericht der kanadischen Kommission zum Studium der elektrothermischen Verfahren zur Eisen- und Stahlgewinnung in Europa". Die Kommission war im Auftrage der kanadischen Regierung gebildet und gehörten ihr an: Eugen Haanel als Leiter, C. E. Brown als Elektroingenieur, F. W. Harbord als Metallurge, sie besuchte die Werke in Gysinge, Kortfors, La Praz, Livet und Turin, wo ihr die Verfahren von Kjellin, Héroult, Keller, Stassano vorgeführt wurden. Dem Berichte ist folgendes entnommen:

In Gysinge wird Qualitätsstahl durch Zusammenschmelzen von Holzkohleroheisen und Eisenabfällen im Induktionsofen[1] gewonnen. Eine Reinigung der Beschickung wird durch den Prozeß nicht erzielt. Die Abwesenheit von Gasen gibt diesem elektrischen Verfahren Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Tiegelstahlprozesse. Niedrig gekohlte Stahle lieferte der Ofen in Gysinge wegen der erforderlichen hohen Temp., die der Ofen mangels genügender Kraft nur schwer erreichte, nicht. Der Leistungsfaktor, also das Verhältnis der Kilowatt zu den Kilovoltampere betrug 0,65 bei 13 bis 14 Perioden, für größere Öfen berechnete Kjellin die Periodenzahl zu 4 bei gleichem

---

1) Z. Elch. 1903. 518.

Leistungsfaktor. Dies ist ein erheblicher Nachteil des Kjellin-Ofens, da er abnormale teure Generatoren voraussetzt.

Es wurde folgendes Rohmaterial verwendet:

	C	Si	S	P	Mn	Cu	As
A bestes schwed. Holzkohleeisen	4,4	0,08	0,015	0 018	1,0	0,015	0,035
B wallon. Stabeisen	0,2	0,03	0,003	0,009	6,12	0,008	0,035

Folgende drei Beschickungen wurden eingeschmolzen:

	I	II	III
Roheisen *A*	300 kg	100 kg	— kg
Stahlabfälle	125 „	100 „	— „
Stabeisen *B*	600 „	825 „	900 „
Ferrosilicium, 12 % Si . . .	30 „	35 „	35 „
Ferromangan 80 %	1 „	1 „	2,5 „
	1056 kg	1061 kg	937,5 kg
Rest der vorangeg. Schmelzung	700 „	700 „	700 „
Schmelzdauer	6 Std.	6 1/2 Std.	7 1/2 Std.
Kilowattstunden	857	994	1204
Stahlmenge erzielt	1030 kg	995 kg	keinen ord. Abstich

Die erhaltenen Stahlsorten hatten folgende Zus.:

Probe	C	Si	S	P	Mn	As	Cu Al
I	1,082	0,194	0,008	0,01	0,24	0,012	0,03
II	0,417	0,145	0,008	0,01	0,11	0,02	0,03
III	0,098	0,026	0,012	0,012	0,144	0,022	0,03

Die Festigkeitseigenschaften des Produktes:

Probe	Probestab	Elastiz.-Grenze kg/cm²	Bruch-festigkeit kg/cm²	Dehnung %	Contr. %	Prop.-Grenze	Bemerkungen
I	1 1/4″ rund	4650	8960	7,1 / 7,33	6,8	4880	Bruch krist. federig
II	1 1/4″ rund geschmiedet	2925	5060	22	56	3210	seiden, ohne Kristalle

Der Héroult-Ofen.

In Kortfors (Schweden) und in La Praz (Savoyen) waren Öfen gleicher Bauart aufgestellt. In Kortfors wurde jedoch nicht auf Stahl, sondern auf Ferrosilicium gearbeitet. Fig. 125 zeigt einen Schnitt durch den Ofen System Héroult.

Ein eisengemanteltes kippbares Gefäß hat eine Ausfütterung *HH* mit Dolomitziegeln. Die Sohle und Seitenwände sind aus Dolomitstampfmasse. Ein Motor *P* dient der automatischen Elektrodenregulierung. Zwei Elektroden *E* sind an einem Galgen an der Kippmulde befestigt. Der Strom geht von der Elektrode als Lichtbogen

auf die Schlacke und von dieser in das geschmolzene Metallbad und von diesem durch die Schlacke zur zweiten Elektrode. Ein Teil des Stromes wird auch die Schlacke direkt durchfließen. Die Ofenbelastung betrug in der Regel 4000 Amp. × 110 Volt. Ofenkosten mit Zubehör sollen 50000 Fr. betragen. Die aus Retortenkoks hergestellten Elektroden sind 360 × 360 × 1700 mm und sollen nur 10 Fr. die 100 kg kosten. Die Führung der Elektroden durch die Ofendecke war in Kortfors mit Wasserkühlung versehen, was später in La Praz eingeführt die Vermehrung der Ofenleistung von 4 t auf 7 t ermöglicht habe.

Nr. und Zusammensetzung der Charge		Schmelzdauer Std.	Kilowattstd.	C	Si	S	P	Mn	As	Cu
Nr. 658.										
Stahlabfälle .	3307 lbs	4 1/2	1410	0,110	0,152	0,055	0,220	0,130	0,089	—
Eisenerz . .	330 „									
Kalk . . .	246 „									
	3883 lbs									
Erhalt. Stahl in Ingots .	2820 lbs = 1283 kg	—	—	0,079	0,034	0,022	0,009	0,230	0,096	—
Nr. 660										
Stahlabfälle .	5733 lbs	4 1/2	1410	0,110	0,152	0,055	0,220	0,130	0,089	—
Ferrosilicium	19 „									
Eisenerz . .	430 „									
Kalk . . .	346 „									
Ferromangan	3,3 „									
	6531 lbs									
Erhalt. Stahl	5161 lbs = 2341 kg	—	—	1,016	0,103	0,020	0,009	0,150	0,060	—

Bei Nr. 660 und analog auch bei Nr. 658 wurden Stahlabfälle und ein Teil des Kalkes beschickt, dann eingeschaltet, geschmolzen, und während des Schmelzens wurde der Rest von Erz und Kalk zugefügt. War die Beschickung geschmolzen, so wurde die Schlacke nach Abstellen des Stromes sorgfältig abgelassen, so vollständig als möglich, und nun wurde eine zweite Schlacke durch Zusatz von 88 lbs Kalk, 22 lbs Sand und 22 lbs Flußspat zugefügt und geschmolzen, abgelassen und dann eine dritte Schlacke gebildet. Nach 5 Std. war das Bad total geschmolzen, und wenn weicher, kohlearmer Stahl beabsichtigt gewesen wäre, wäre er fertig gewesen. Zur Karburation wurden „Karburit“, eine Mischung von reinem Eisen und Kohle zugefügt und 19 lbs Ferrosilicium von 12%. War die Karbu-

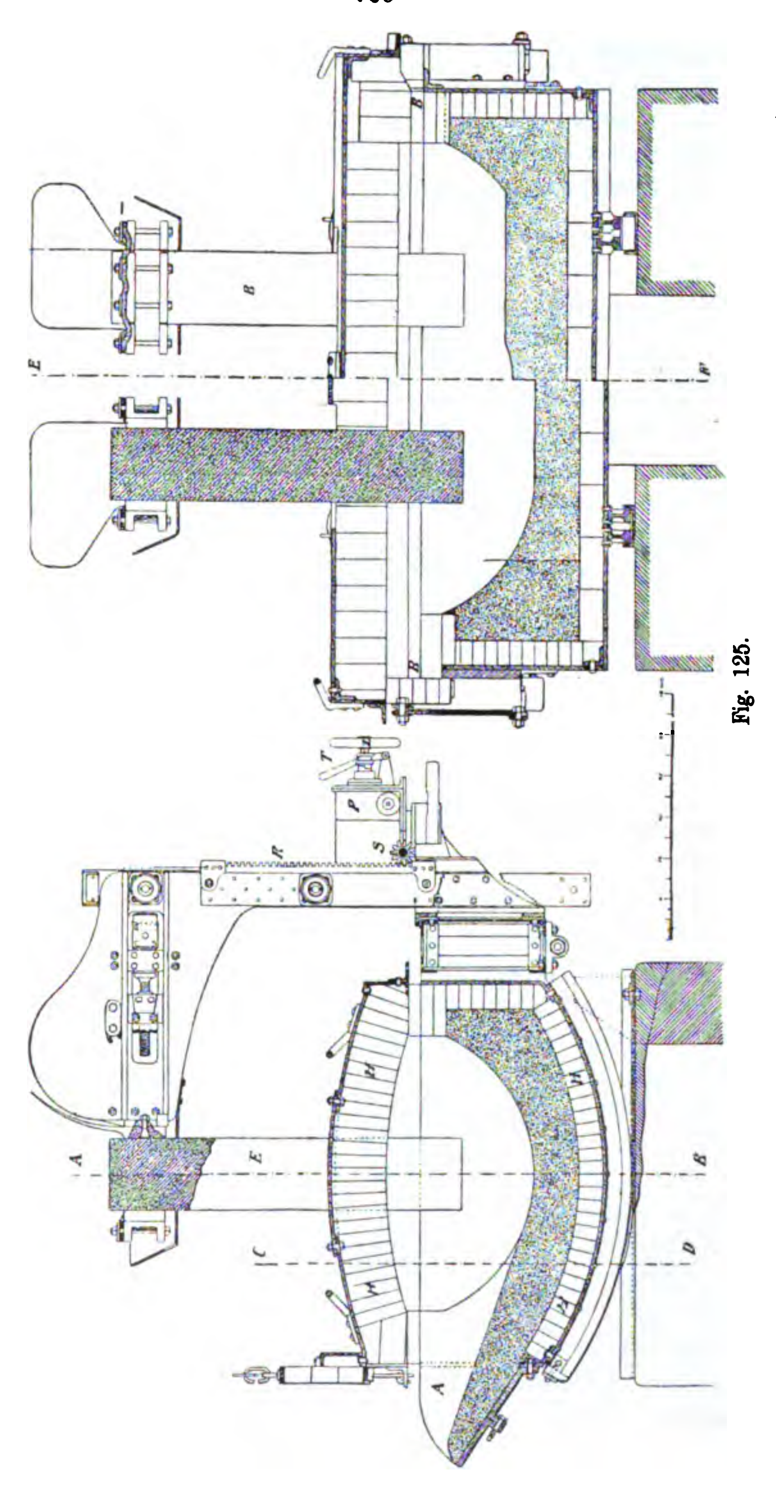


Fig. 125.

rierung beendet, so wurde der Stahl in die Pfanne abgelassen und nach Zugabe von etwas Al in die Formen gegeben.

Im Gegensatz zum Kjellin-Ofen lieferte also der Héroult-Ofen bequemer und vorteilhafter den kohlearmen Stahl.

Die Festigkeitseigenschaften:

Probestab			Elastiz.-Grenze kg/cm²	Bruchfestigkeit	Dehnung	Contr.	Prop.-Grenze
Nr. 658	quadr. Stab	0,079 C	2860	3475	30,83 30,66	72,48	2900
„ 660	Rundstab, geschmiedet	1,016 C	3940	8540	6,76 6,80	8,6	4000

Die Elektrostahle wurden nun im Arsenale zu Woolwich als Drehstahle verwendet und zwar im Vergleiche zum gewöhnlichen Werkzeugstahl *A* und einem Spezialstahl, dem Mushetstahl.

Analyse:	C	Si	S	P	Mn	As	Cu
Vergleichsstahl *A* .	1,385	0,148	0,009	0,017	0,25	—	0,015
Gysingestahl *I* . .	1,082	0,194	0,008	0,01	0,24	0,012	0,03
Héroult-Stahl 660	1,016	0,103	0,02	0,009	0,15	0,06	—

	Schnittgeschw. m pro Min.	Schnitttiefe	Arbeitszeit Min.	Abgedrehtes Metall per Std. in lbs
A	3,9	0,25	45,7	62,7
	4,2	0,25	60	69,5
Gysingestahl *I* . . .	4,2	0,25	60	68,5
Héroult-Stahl 660 . .	4	0,25	10	51
Mushet	4,2	0,25	40	106

Der Gysingestahl war dem gewöhnlichen Werkzeugstahl ebenbürtig, dies waren auch Héroult-Stahle mit 1,30 % C.

Im Kellerschen Stahlofen wurden nur Eisenabfälle nach Zusatz von Roheisen und Mangansilicium eingeschmolzen, wodurch das Produkt einen C-Gehalt von 0,576 gegenüber 0,142 % in den Abfällen erhielt. Die Reinigung wurde wegen Zeitmangel nicht durchgeführt, das Produkt stellte somit keine Qualitätsmarke dar. Der Ofen war analog dem Héroult-Ofen gebaut (mit zwei Elektroden) und unterschied sich von diesem nur dadurch, daß das geschmolzene Metall abgestochen, also nicht ausgegossen wurde.

In Livet wurde hauptsächlich die elektrothermische Gewinnung von Roheisen studiert und zu diesem Zwecke 90 t Erz verarbeitet. Der Ofen, System Keller, besteht aus eisengemantelten elektrischen Schachtöfen, deren Schmelzherde kommunizieren (s. Fig. 126). Den Versuchen diente ein aus zwei Herden und Schächten bestehender

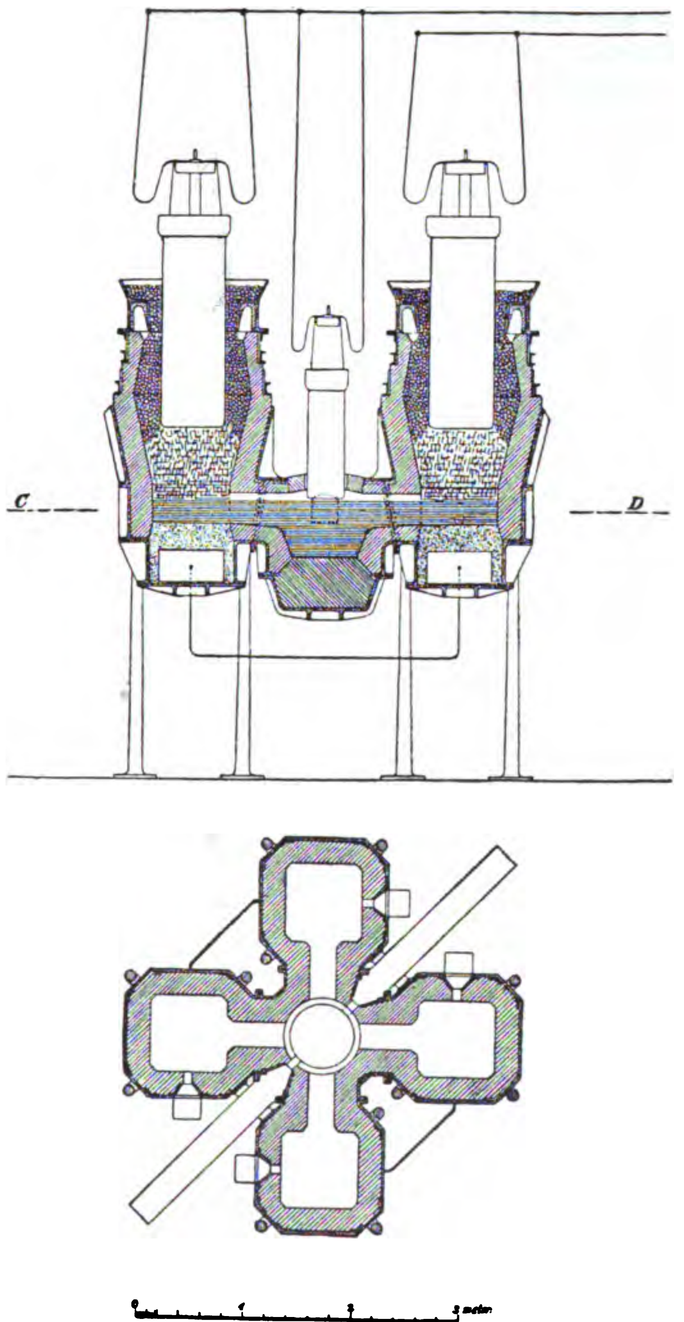


Fig. 126.

Ofen. Wegen einer zwölfstündigen Unterbrechung fror der Mittelsumpf ein und wurde dann ein mit seitlichen Abstichöffnungen versehenes Ofenpaar angewendet. Das verwendete Erz hatte im getrockneten Zustande folgende Zus.:

Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	Glühverlust
77,14	3,98	0,60	4,6	1,30	0,89	0,057	0,027	11,1
						= 0,023 S	= 0,012 P	

Der Kalk: 0,625 SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 0,453, 98,10 CaO, 0,730 MgO, 0,007 P.

„ Koks: Asche 7,6%, S 0,538%, Flüchtiges 0,71, C 91,152.

„ Quarz: 78,02 SiO_2, 11,56% CaO.

Das Resultat der beiden Schmelzversuche:

						Eisen gewonnen					
	Erzmenge	Koks	Kalk	Quarz	Schlacke	kg	C	Si	Mn	P	S
I. Versuch:	15943	3392	1671	688	2025	9868	4,1	2,5	4,3	0,03	0,007
II. „ :	13330	2745	584	—	2511	6692	3,0	0,7	1,50	0,03	0,008 bis 0,25

Schlacke	SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	S
I	39,02	8,04	5,72	41,8	3,0	—	1,22
II	39,14	1,2 Fe + 11,38	12,07	32,4	2,8	—	1,056

Es zeigte sich, daß die beim Hochofenbetrieb maßgebenden Grundsätze auch beim elektrischen Ofen zutreffen: stark basische Schlacken wirken entschwefelnd; nimmt durch Verminderung des Kokszuschlages der Si-Gehalt und damit der Gehalt an Graphit, Kohle und Mn im Eisen ab, so wird das Eisen weißer und steigt der S-Gehalt.

Bei Versuch I wurde mit 59,1 Volt × 11038 Amp. bei 50 Perioden per Sekunde während 55 Std. gearbeitet, das Wattmeter zeigte 33700 Kw.-Std., der Leistungsfaktor wurde mittels Oscillograph direkt als $\cos\varphi = 0,735$ bestimmt. Bei Versuch II wurde mit 55,3 Volt × 7247 Amp. 37 Perioden per Sekunde während 48 Std. gearbeitet. Der Leistungsfaktor wurde zu 0,564 direkt bestimmt und daraus die Kilowattstunden zu 10840 berechnet. Die Ofenanordnung war in elektrischer Hinsicht dieselbe und daher nach Ansicht des Ref. bei Versuch II schon wegen der geringeren Periodenzahl ein höherer Leistungsfaktor als bei Versuch I zu erwarten. Diese auffallende erhebliche Differenz in der Energieausbeute: Versuch I 1 kg Eisen 3,42 Kw.-Std.; Versuch II 1,62 Kw.-Std. läßt sich nach Ansicht des Ref. nicht durch die „geringere Temp. im Ofen und die weitergehende Reduktion des MnO“ erklären, es ist vielmehr das Ergebnis der elektrischen Leistungsbestimmung, besonders bei Versuch II mit Vorbehalten anzunehmen.

Ein Ausbeuteversuch in einem von Héroult für Eisenerzreduktion aufgestellten Versuchsofen mit einer Elektrode lieferte 969 kg Eisen mit 46 Volt × 5280 Amp. während 18 Std. oder ca. 3280 Kw.-Std., d. i. 3,38 Kw.-Std. per 1 kg.

Ein in Livet vorgenommener Versuch mit Holzkohle glückte nicht, da sie leicht verbrannte, ehe sie in die Rk-zone gelangte. Es wird Brikettierung vorgeschlagen.

Ein auf Grund der Versuche errechneter Kostenvergleich:

	Elektrisches Schmelzen	Hochofen
	Mk.	Mk.
1,842 t Erz Hämatit mit 55 % Fe à 6 Mk.	11,05	11,05
0,34 t Koks à 28 Mk.	9,52	0,925 t 25,93
Elektroden (Schätzung von Keller) . . .	3,08	—
Kalk à 8 Mk. per Tonne	1,60	1,60
Arbeitslöhne (Berechnung von Keller) .	3,76	1,68
Elektrische Energie (0,350 elektr. PS-jahr per Tonne, entsprechend 2,5 Kw.-Std. per Kilogramm, 1 elektr. PS-jahr à 40 Mk.)	14,00	—
Gebläsedampf	—	0,40
Versch. Materialien, Reparaturen und Unterhaltung	5,20	5,20
	48,21	45,86

Die Schlüsse der Kommission sind im wesentlichen folgende: Elektrostahl kann in gleicher Qualität wie bester Sheffieldtiegelstahl, aber wesentlich billiger hergestellt werden. Er kann mit Bessemer- oder Siemensmartinstahl in den Erzeugungskosten jedoch nicht konkurrieren.

Roheisen kann nach analogen Grundsätzen bei der Auswahl der Erze und Zuschläge wie beim Hochofen in den versch. Qualitäten auch im elektrischen Ofen erhalten werden.

Wo die elektrische Energie sehr billig und Koks sehr teuer ist, kann das elektrische Ofenprodukt mit dem Hochofenprodukt in Wettbewerb treten. Hier wäre vielleicht noch zuzufügen „und wo das Roheisen nur mit erheblichen Kosten importiert werden könnte".

Der Leiter der Kanad. Kommission, E. Haanel, berichtet dann über eine Demonstration des Ruthenburgschen Frittprozesses[1], welche jedoch weder eine wesentliche Erzreduktion noch das erwartete Zusammenbacken nachweisen konnte.

1) Vgl. Jahrb. 1903. 727.

Schließlich sind dem Berichte noch Abhandlungen und theoretische Berechnungen beigefügt von H. Harmet[1] über sein elektrisches Erzreduktionssystem und von G. Gin[2] über seinen elektrischen Stahlofen. Beiden Methoden fehlen noch die praktischen Belege. Eine Abhandlung von E. Stassano[3] über sein Verfahren und von M. Vattier[4] über elektrische Kupfererzschmelzung beschließen die interessante Arbeit.

B. Neumann[5], Die elektrothermische Eisenerzeugung und das jetzige hüttenmännische Verfahren. Vf. rechnet die Kosten für die versch. Methoden der Eisendarst., der hüttenmännischen und der elektrischen durch und kommt zu dem Resultat, daß bei uns in Deutschland der Hochofen nach wie vor die Reduktion der Erze besorgen wird, und daß die gewöhnlichen Stahlsorten auch weiterhin im Martinofen oder Bessemerkonverter hergestellt werden. Nur für feine Spezialstahlsorten könne der elektrische Ofen auch bei uns ökonomische Verwendung finden. Den Rechnungen liegt der Preis für die Elektrizität 1,28 Pf. pro Kilowattstunde zugrunde, abgesehen davon, daß sie an vielen Stellen billiger ist, wo Wasserkräfte ausgenutzt werden (worauf übrigens Vf. selbst hinweist). Es ist auch anzunehmen, daß die Hochofen-Gichtgase mit der Zeit eine billige Elektrizitätsquelle werden.

Elektrolytische Eisengewinnung. — C. F. Burgeß und C. Hambuechen[6] raffinieren schmiedeeiserne Anoden in einem Ferroammoniumsulfatbade bei 0,5 bis 1 Amp. pro qdm Stromdichte und erhalten mit bei 1 Volt Spannung 1 kg chem. reines Eisen pro Kilowattstunde, nachdem der Wasserstoff durch Erhitzen auf Weißglut vertrieben war. Empfehlen elektrolytisches Eisen für chem. reine Fe-Verbb. und halten es gegen beste Sorten technischen Eisens als konkurrenzfähig, was von C. Hering bezweifelt wird.

A. Neuburger[7] macht darauf aufmerksam, daß er und N. v. Klobukow schon 1890 reines Eisen in Wandstärken von 1 cm aus Ferroammoniumsulfatlsg. elektrolytisch herstellten.

A. Skrabal[8] stellte Elektrolyteisen mit lsl. und unlsl. Anode dar.

Sergius Maximowitsch empfiehlt[9] als Elektrolyt Ferrobikarbonatlsg., die wenig H-Ionen enthält, da H-Gehalt härtet und brüchig macht.

---

1) Vgl. Jahrb. **1902**. 2) Ib. **1903**. 724. 3) Ib. **1903**. 718.
4) Ib. **1903**. 676.
5) Z. angew. Chem. **17**. 1537.
6) Elch. Ind. **2**. 184 (1904).
7) Elch. Z. **11**. 77 (1904).
8) Z. Elch. **10**. 749 (1904).
9) Ib. **11**. 52 (1905).

Patente.

G. Gröndal, Djursholm. Engl. Pat. Nr. 6283 von 1903 und Ungar. Pat. vom 3. Nov. 1903. Verfahren und Ofen zur Herst. von Eisenschwamm aus einem Gemische von Eisenerz und Kohle.

H. Wedge. Span. Pat. Nr. 32841 vom 17. Nov. 1903. Zerkleinerung von Eisenpyriten für ihre Entschwefelung.

D. R. S. Galbraitch und W. Stewart. Engl. Pat. Nr. 25032/33 von 1903, veröffentlicht 11. Mai 1904, und Span. Pat. Nr. 328777 vom 25. Nov. 1903. Verfahren und App. für die Reduktion von Eisenoxyd und anderen refraktor. Erzen zu körnigem Eisen.

de Alzugaray. Engl. Pat. Nr. 1562 von 1903. Herstellen und Raffinieren von Erzen und ihren Legierungen.

E. Engels, Düsseldorf. D. R.-Pat. Nr. 151715 vom 13. Nov. 1902 und Engl. Pat. Nr. 25932 von 1903. Behandlung von Fe und Stahl mit Carbiden. Den Carbiden werden zersetzende Stoffe beigemischt, z. B. SiC mit Na_2SO_4, was die Kohlung des Fe, das mit dem Gemische erhitzt werde, befördert.

Koller. Engl. Pat. Nr. 28178 von 1902. Behandlung von Eisen und Stahl.

J. Leinberger, Darmstadt. D. R.-Pat. Nr. 147531 vom 20. Okt. 1901. Verfahren nebst Ofen zur direkten Erzeugung von schmiedbarem Eisen und Stahl. Eisenerze und Zuschläge von Kohle usw. in einem geschlossenen Tiegel erhitzt, die sich entwickelnden Gase werden komprimiert über das Erz gehalten und verbrennen mit dem O des Erzes. Nach Niederschmelzen und Schlackeabzug wird duich Einblasen von Luft am Boden gefrischt.

H. Harmet, St. Étienne. Am. Pat. Nr. 750361, erteilt 26. Jan. 1904, angemeldet 30. Sept. 1901. Elektrometallurgie von Eisen oder Stahl. Ein Teil der Gichtgase soll durch hohle Elektroden in die Schmelzzone eingedrückt werden. Ofen wie der gewöhnliche Hochofen gebaut.

Otto. Engl. Pat. Nr. 9346 von 1903, veröffentlicht 17. Febr. 1904. Tiegelöfen und Erzeugung von Eisen und Stahl durch direkte Reduktion von Eisenerzen.

J. A. Hunter, Philadelphia. D. R.-Pat. Nr. 149894 vom 23. Dez. 1902. Glühfrischen mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung. 2 Raumteile HNO_3 und 3 Raumteile H_2SO_4 werden event. mit Sand vermischt dem Gußeisen zugesetzt, wenn dieses auf heller Rotglut erhitzt ist.

Aluminium-Industrie-A.-G. Franz. Pat. Nr. 338702 vom 31. Dez. 1903. Entoxydieren von Stahl.

Vernon. Engl. Pat. Nr. 1966 von 1903, veröffentlicht 4. Mai 1904. Herst. von Stahl.

Th. Rouse, Stamford Hill, England. Am. Pat. Nr. 758853, erteilt 3. Mai 1904. Umwandeln von Eisensand in Brikette. Sand wird mit Wasserglaslsg. (1 Wasserglas 50 Wasser) gemischt und brikettiert.

M. Moore, Melbourne und T. J. Heskett, Brunswick (Austr.). Belg. Pat. Nr. 175903 vom 7. März 1904. Behandlung eisenhaltiger Erze zwecks Herst. von Eisen und Stahl.

Syndicat de l'acier Gérard. D. R.-Pat. Nr. 147326 vom 7. Sept. 1901. Darst. der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen. Eisen-Ni-Cr oder W-Erz wird mit Reduktionskohle vermischt und in einem Schachtofen zu Schwamm reduziert, der mit niedrig gespanntem Hochstrom geschmolzen wird. Die aus dem Schachtofen abziehenden Gase werden in einem Frischofen verbrannt und ziehen dann in den Schachtofen zur Erzielung der Reduktionstemp. Der geschmolzene Schwamm wird in einem Raffinierofen durch heiße Luft und mit höher ge-

spanntem Strom, der das Schmelzbad in Wallung bringt, raffiniert.

J. von der Lippe, Iserlohn. D. R.-Pat. Nr. 152276 vom 9. Nov. 1902. Erzeugung von Zementstahl. In die Zementierkiste werden leicht oxydierbare Stoffe, wie Leichtmetalle, beigepackt, um eine Oxydation des Eisens zu hindern.

J. de Moya, Paris. Belg. Pat. Nr. 176584 vom 8. April 1904. Verfahren zur Reduktion und Wiederkohlung bei der Herst. von Stahl.

Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein, A.-G., Osnabrück. Lux. Pat. Nr. 5534 vom 30. Mai 1904. Verfahren und Ofenanlage zur Erzeugung von Roheisen durch Reduktion und Schmelzung der Erze in getrennten Öfen.

M. Moode und T. J. Heskett. Franz. Pat. Nr. 341169 vom 4. März 1904. Behandlung von Eisenerzen zwecks Herst. von Eisen und Stahl.

A. D. Elbers, Hoboken (N.-J.). Engl. Pat. Nr. 8591 vom 15. April 1903. Behandeln von feinen Eisenerzen für den Hochofen. Brennen der mit gepulverter Schlacke (Singulosilikat mit wenig Al_2O_3 und frei von S) gemischte Erze.

W. M. Brown und D. Reynolds, Albany (N.-Y.). Am. Pat. Nr. 759590, erteilt 10. Mai 1904. Erzeugung von Eisen oder Stahl direkt aus Erz.

O. Simmersbach, Krefeld. D. R.-Pat. Nr. 153931 vom 24. Jan. 1903. Verfahren nebst Hochofen zur unmittelbaren und ununterbrochenen Metallgewinnung aus Erzen, insbesondere zur direkten Eisenerzeugung. Kohlenoxydgas wird durch einen mit Erz beschickten, von außen zu erhitzenden Schacht gesaugt, bei mindestens 900°.

Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen. Belg. Pat. Nr. 178095 vom 28. Juni 1904. Entoxydieren von Gußstahl und geschmolzenem Stahl.

v. Defays, Brüssel. D. R.-Pat. Nr. 155267 vom 14. Jan. 1903. Flammofen zur Erzeugung von Stahl.

R. A. Hadfield, Sheffield. D. R.-Pat. Nr. 155810 vom 30. Dez. 1902. Zähemachen von Mn-Stahl.

R. Dietrich, Geisweid a. d. Sieg. D. R.-Pat. Nr. 154586 vom 26. Juli 1901. Kohlung von Flußeisen oder Stahl von geringem Kohlenstoffgehalte durch Eingießen des flüssigen Metalles in eine Kohlungsmittel enthaltende Form. Das Metall wird in dünnem Strahle in das Kohlungsmittel (Öl, Teer) gegossen und dadurch hochgekohlte Stahlgebilde erhalten, die bei Tiegelgußstahlherst. geeignet sind.

T. J. Tresidder, Sheffield. D. R.-Pat. Nr. 154589 vom 5. Juli 1903. Mangan- und C-haltiger Ni-Stahl. Um Stahl mit Fasergefüge, das er auch bei höherer Temp. beibehält, herzustellen, werden ihm ca. 0,3% W zugesetzt.

H. Johnson, Braunschweig und G. W. Frier, Glenferri, Victoria (Austr.). D. R.-Pat. Nr. 156615 vom 25. Dez. 1901. Aus einem Schachtofen, einem Bessemerofen und einem Martinofen bestehende Anlage zur ununterbrochenen Erzeugung von Flußeisen und Stahl.

W. M. Brown und D. Reynolds, Am. Pat. Nr. 759590 vom 10. Mai 1904. Granuliertes Eisenoxyd wird mit Kohle zur Reduzierung und Carbonisierung genügend gemischt und in drehbare Tiegel gebracht, die von Flammgasen aus Schmelzofen umspült werden, nach der Reduktion wird das Produkt nach Zusatz eines Flußmittel geschmolzen.

Cockburn, Engl. Pat. Nr. 25950 von 1903. Stahlerzeugung.

Th. G. Selleck (Acme Steel Comp.). Am. Pat. Nr. 773034, erteilt 25. Okt. 1904. Behandlung von Stahl.

G. Gin, Franz. Pat. Nr. 342101 vom 3. Aug. 1904. Elektrischer Ofen zur Umwandlung von Gußeisen in Stahl.

Duncan. Engl. Pat. Nr. 20468 von 1904. Stahlerzeugung.

Cie. du Réacteur Métallurgie. Engl. Pat. Nr. 14985 von 1904. Herst. von Stahl und Behandlung von Cu, Ni usw.

Dr. E. Fleischer, Dresden-Strehlen. D. R.-Pat. Nr. 157582 vom 13. Okt. 1903. Verfahren zur direkten Erzeugung von Eisen und Stahl im Drehrohrofen.

Fr. Münter, Ludwigslust i. M. D. R.-Pat. Nr. 157881 vom 15. April 1902. Erzeugung von Stahl besonderer Härte.

H. Carlsson, Am. Pat. Nr. 768265 vom 23. Aug. 1904, schlägt Eisentitanerz als Zuschlag beim basischen Herdprozeß vor, an Stelle des Kalkzusatzes, um eine leichtflüssigere Schlacke zu erhalten.

M. P. Boss, Am. Pat. Nr. 774304 vom 8. Nov. 1904, will Eisenerz in einer Operation dadurch in Stahl umwandeln, daß er das durch eine Kohlenwasserstoffflamme erhitzte Erz der gleichzeitigen Wirkung eines Kohlenwasserstoffdampfes aussetzt.

H. P. Atha, Am. Pat. Nr. 774973 vom 15. Nov. 1904, will C-arme Eisenabfälle karburieren durch Behandlung der mit Kohlensäckchen gemischten und zu röhrenförmigen Bündeln gepreßten Abfälle im Offenherdofen.

W. B. Burrow. Am. Pat. Nr. 775026 vom 15. Nov. 1904. Mechanischer Puddel- und Raffinierofen.

Ferrolegierungen.

Als die günstigen Eigenschaften des hochproz., im elektrischen Ofen gewonnenen Ferrosiliciums gegenüber dem im Hochofen erzeugten niedrig proz. werden folgende bezeichnet[1]: Größere Reinheit, geringere Materialmengen zu transportieren, lagern, beim Zusetzen zu erwärmen, schnellere Verb. mit dem geschmolzenen Material, daher geringerer Verbrauch an Brennmaterial. Typische Analysen der beiden Sorten:

Produkte des	Si	Fe	C	Mn	S	P	Al
Hochofens:	10,55	83,16	2,36	3,86	0,03	0,04	—
Elektrischen Ofens:	51,80	46,13	0,15	0,08	0,003	0,57	1,61

Es ist zu beachten, daß das hochproz. Produkt bedeutend weniger Verunreinigungen auf den Si-Gehalt bezogen in das Metall bringt. Beim basischen Stahlprozeß bringt also das nach der Entkohlung zuzusetzende 50proz. Produkt nur geringe Mengen Kohle usw. in die Charge. Seine große Verbrennungswärme von 7830 kg/Cal per kg macht das Si für alle Desoxyditationen in hohem Maße geeignet. Si verdrängt C im Eisen und bewirkt dadurch beim Umgießen leichtflüssigen, weichen und dichten Guß.

Über Explosionen in Liverpool am 12. und 21. Januar 1904, durch Ferrosilicium hervorgerufen, berichten A. Dupré und Capt. M. B. Lloyd[2]. Vermutlich habe Wasser in den Trommeln entzünd-

1) Elch. Ind. 1904. 122.

2) Jahresvers. Iron and Steel Inst. 5./6. Mai 1904; Chem. Z. 42. 504 (1904).

bare Gase gebildet, die sich durch Selbstentzündung (PH_3) oder durch Auffallen eines Stückes beim Rollen entzündeten. Bei der Analyse ergab das Ferrosilicium 59,4 % Si, 36,85 % Fe, 0,08 % Mn, 2,73 % Al, 0,14 % Ca, 0,17 % Mg, 0,218 % C, Spuren S, 0,056 % P. Bei der Diskussion erwähnte W. Gray, daß 25- und 75proz. Ferrosilicium nicht zerfalle, während 50proz. dies tue, auch wenn es mit Wachs getränkt sei, um Feuchtigkeit abzuhalten. Ca könne nicht die Ursache sein, da 40 % FeCa in feuchter Luft beständig sei. J. E. Stead schreibt den Zerfall dem Calciumphosphid zu, das in geschmolzenem FeSi lsl. sei und beim Erkalten jeden Kristall umhülle. Le Chatelier weist darauf hin, daß das Calciumsilicid selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff entw. und empfiehlt aus diesem Grunde von einer Herst. von FeS nach einer Carbiderzeugung im gleichen Ofen abzusehen.

Die Herst. von Ferrolegierungen im elektrischen Ofen behandelt ein Artikel von G. P. Scholl[1], welcher alles Wesentliche aus bisherigen Veröffentlichungen zusammenfaßt. Die Ursache, warum sich diese Ind. in Amerika weniger entw. hat als in Europa und besonders in Frankreich, sieht Scholl darin, daß einerseits die elektrischen Ofenanlagen mit Carbiderzeugung ausreichend beschäftigt waren und andererseits sind die Kraftkosten in Amerika nicht unwesentlich höher sind als in Europa und besonders als im Alpengebiet Frankreichs. Die Einfuhr in Amerika ist durch den geringen Zoll von 4 $ per Tonne ermöglicht. Für Cr-, Mo-, V-Legierungen ist eine Zollerhöhung unter Mitwirkung der Wilson Co. angestrebt. Nach Pitaval[2] werden Ferrolegierungen spez. Ferrosilicium in folgenden Werken hergestellt: Compagnie Generale d'Electrochimie Bozel, Savoyen; La Volta Lyonnaise, Moutiers, Savoyen; Griesheim-Elektron, Rheinfelden; Partington Pulp Comp. Sarpsborg, Norwegen; dann als 2. Gruppe Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft mit Werken Jajce, Meran, Lechbruck, Carbidwerk D.-Matrei; Usines Electriques de la Lonza mit Werken Plan du Var bei Nizza und Gampel (Schweiz); Usines électrochimiques de Hafslund. Diese 11 Werke haben ein internationales Verkaufsbureau in Paris. Unabhängig hiervon sind: Société Electrometallurgique Française in La Praz (Héroult); Usine du Chiffre, von welcher ein Teil der Kraft an die Soc. Néo-Metallurgique vermietet ist, Comp. Electrothermique Keller, Leleux & Cie in Livet, Soc. des Carbures Met. von Notre Dame de Briançon und Soc. des Usines électr. de Hageneck (Schweiz).

1) Elch. Ind. **1904**. 349.   2) Journ. de l'Electrolyse **13**. 3.

Die Usine Electro-Metallurgique Albertville (P. Girod) fabriziert spez. Legierungen von Mo, Cr, W, V; die Soc. Electrometallurgique de Saint Béron, Chr. Bertolus in Bellegarde und Rochettes frères in Epierre stellen Ferrochrom dar. — Ferrosilicium. Von den versch. Vorschlägen zur Ferrosiliciumdarst., die in den letzten Jahrgängen dieses Jahrbuches registriert sind, hat sich das Einschmelzen von Quarz, Eisenabfall und Kohle im elektrischen Ofen als der vorteilhafteste erwiesen.[1] Verunreinigungen der Rohmaterialien verunreinigen das Produkt oder bilden störende Schlacken.

G. Scholl berechnet den theoretischen Energiebedarf zur Herst. von 1 t 30proz. Ferrosilicium zu 2730 Kw.-Std. bei Verwendung von Fe und zu 3565 Kw.-Std. bei Verwendung von Eisenerz. Die Vorteile der höherproz. Ferrosiliciumlegierungen werden mehr und mehr bekannt, so seien im 2. Halbjahr 1903 500 t 50proz. Produkt in Deutschland verkauft worden gegen 10 t im Vorjahre und die Einführung des 75proz. Produktes sei nur noch eine Frage der Kosten. — Ferrochrom. Der Hochofen liefert nur 30proz. Ferrochrom und auch hier hat sich das im elektrischen Ofen hergestellte 60proz. Produkt mehr und mehr eingeführt. 4 bis 5% C sind noch zulässig, doch habe die Soc. la Néo-Metallurgique bereits ein Produkt mit 0,25% C in den Handel gebracht, allerdings zu 4 frs. per kg Basis 60% Cr.[2] Dieselbe Gesellschaft hat sich auch eine Ferrochromnickellegierung patentieren lassen mit 16 bis 38% Fe, 5 bis 60% Ni, 24 bis 57% Cr mit 0,3 bis 0,8% C und eine Ferrochromsiliciumlegierung mit 50% Cr, 8 bis 10% Si, 38% Fe und 2% C ist mit 650 frs. per t notiert. — Ferromangan. Die Erzeugung von Ferromangan im elektrischen Ofen ist nach Pitaval[3] in Frankreich aufgegeben worden, da sich die Temp. im elektrischen Ofen zu hoch erwies und zu Verflüchtigungen und geringer Ausbeute Veranlassung gab. Mangansilicium mit 76% Mn, 21% Si, 1% Fe, 0,95% C oder mit 30 bis 55% Mn und 20 bis 25% Si werde von Keller, Leleux & Cie in Livet produziert. — Ferrowolfram. Hier ist der elektrische Ofen wieder im Vorteil, da hohe Temp. erforderlich ist. P. Girod will in seinem elektrisch erhitzten Tiegelofen ein Produkt mit 85% W hergestellt haben bei 0,5% C. In Deutschland werde das W-Pulver von den Stahlfabrikanten dem Ferrowolfram vorläufig noch vorgezogen. Eine 70 bis 80proz. Legierung werde in Paris mit 4 frs. per kg

1) Alb. Keller, Bericht von dem British Iron and Steel Institute, Juni 1903.

2) Produkte Rochette frères: 65 bis 72% Cr, 4 bis 6% C, 6 bis 8% C, 8 bis 10% C.

3) Journ. de l'Electrolyse 1904. 4.

notiert. — Ferrovanadium. Über die Verwendungsmöglichkeit dieser Legierung scheint das Urteil noch kein definitives zu sein. Das Syndicat International du Vanadium in Paris liefert 25proz. C freie Legierung zu 16 frs. per kg. — Ferromolybdän und Ferrotitan scheinen als Produkte des elektrischen Ofens noch keine allgemeinere Verwendung gefunden zu haben. An Stelle des ersteren werde pulverförmiges Mo zurzeit noch vorgezogen.

Versuche zur Darstellung von Siliciden aus Sulfiden und Sand beschreibt R. Amberg[1]. Nach einem Patent von Aschermann (D. R.-Pat. Nr. 94405) konnte ein Umsatz zwischen z. B. Pyrit und Sand für möglich gehalten werden, etwa nach dem Schema $FeS + SiO_2 = FeSi + SO_2$ (ein Schwefelatom des Pyrits wird schon bei geringer Temp.-erhöhung abgespalten). Die Versuche ergaben aber keine praktischen Ausbeuten, trotzdem die Rk. sowohl im Gasofen wie in elektrischen Öfen der verschiedenartigsten Konstruktion durchgeführt wurde (die Öfen sind in Borchers, Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie usw. beschrieben). Die Mischungsverhältnisse $FeS : 2\,SiO_2$, $FeS : SiO_2$, $2\,FeS : SiO_2$ wurden mit wechselnden Überschüssen von Quarz und Zusätzen von Kalk angewandt, um jede Art basischer oder saurer Schlacke zu ermöglichen. Resultat: kleine Reguli. Erst auf Zusatz von Kohle erreichte die Ausbeute 10% der Beschickung, in beiden Fällen aber war noch Schwefel in den Siliciden enthalten. Der Si-Gehalt stieg im letzteren Falle auf 29,3%. Es scheint demnach, als ob auch bei den kohlefreien Rk.-Gemischen die geringen Mengen Ferrosilicium sich nur unter Mitwirkung der Elektrodenkohle gebildet hätten.

E. A. Sjöstedt[2] berichtet über seine Versuche zur Gewinnung von Ferronickel im elektrischen Ofen aus totgerösteten Sudburyerzen mit 22,5% Unlsl., 24,46% S (auf 1 bis 2% S abgeröstet), 3,4% Ni und 0,9% Cu. Er errechnet folgende Betriebskosten:

2 t Pyrrhotit geröstet	42,30 Mk.
0,25 t Koks	5,80 „
1,5 t Kalkstein	19,03 „
Löhne und Gehälter	10,57 „
Elektroden und Reparaturen . .	10,57 „
200 PS × 24 Std.	23,26 „
1 t Ferronickel	111,53 Mk.

1) Metallurgie 1. 118 bis 121.

2) Elch. Ind. 1904. 153 u. 188; Iron Age 18. Febr. 1904.

Der S- und Cu-Gehalt des Produktes ist ungünstig. Eine Tagesproduktion von 50 t würde 10000 PS erfordert haben und ist die Idee aufgegeben worden.[1]

Hadfield[2] vergleicht die Eigenschaften der Ferrolegierungen und findet u. a. keinen Vorteil einer Eisenvanadiumlegierung gegenüber Ferrochrom. Tabellen und Diagramme zeigen die Eigenschaften der versch. Ferrolegierungen. Stahl mit 0,1 bis 16 % W läßt sich schmieden, aber über 0,2 % W nicht mehr schweißen. Festigkeitszunahme für 0,1 % W nach Ledebur[3] 0,53 bis 0,62 kg/qmm. Nickelstahlschienen kosten das Doppelte, halten aber 3 bis 4 mal länger.

H. Baker[4] untersuchte den Einfluß des Si auf Eisen.

Léon Guillet berichtet[5] über Konstitution und Eigenschaften der Siliciumstahle. Er unterscheidet Stahle mit nur gebundenem C und 0 bis 5 % Si, Stahle mit teils gebundenem C, teils Graphit und 5 bis 7 % Si und Stahle mit Graphit legiert und über 7 % Si. Nur Stahle mit weniger als 5 % können Verwendung finden. Wie Osmond findet er die Existenz zweier Lsgg. von Si im Eisen. FeSi und Fe — Fe_2Si.

Derselbe Vf. untersucht Molybdänstahle in mikrographischer und mechanischer Hinsicht.[6]

Die Samlegierung soll dem Eisenguß alle Gußfehler und Blasen nehmen. Erstere wurden aber nicht vermieden.[7] Die Legierung besteht aus: 2,5 % C, 10,16 % Si, 12,9 % Mn, 5,8 % Al, 0,185 % P, 0,008 % S, 0,275 % Cu, 68 % Fe.

Patente.

O. Massenez, Wiesbaden. D.R.-Pat. Nr. 148407 vom 21. Nov. 1902. Darst. von chromarmem Flußeisen und Flußstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen. Durch Verschlacken des Chromes mit Alkali- oder Erdalkalichloriden bezw. Fluoriden. — D.R.-Pat. Nr. 154588 vom 20. Juni 1903. Statt Flußmittel können leichtflüssige Schlacken verwendet werden, wenn ihr Chromoxydgehalt unter 13 % gehalten wird.

J. W. Cheuhall, Totness (Devonshire). Engl. Pat. Nr. 58 vom 1. Jan. 1903. Herst. von Legierungen von Eisen und Stahl mit anderen Metallen. Durch Schmelzen des Erzes des Legierungsmetalles, z. B. Ni-Erz in Berührung mit geschmolzenem Eisen, am besten im Flammofen oder Offenherdofen.

E. Jüngst und R. Mewes, Berlin. D.R.-Pat. Nr. 157615 vom 4. Febr. 1904. Herst. von Siliciden, Boriden, Aluminiden u. dgl. Verbb.

1) Jahrb. **1903**. 732.
2) Iron a. Steel Metallurgist, Jan. 1904.
3) Stahl u. Eisen **23**. 1309.
4) Ib. **24**. 514.
5) Ac. des sc. 14. Dez. 1903; Chemikerz. **1904**. 8.
6) Rev. de Métallurgie **1904**. 390.
7) Stahl u. Eisen **24**. 313 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 87.

Chrom, Wolfram, Vanadium.

Chrom in einer Reinheit von 98 % wird zurzeit hauptsächlich auf aluminothermischem Wege gewonnen. Ferrochrom aus dem elektrischen Ofen wird das Chrom in vielen Fällen ersetzen können, besonders wenn es mit nur 1 bis 3 % C hergestellt wird, was möglich ist. Die Hauptverwendung des Chroms ist bei speziellen Tiegelstahlsorten. Vgl. auch unter „Ferrolegierungen".

Die Darst. von Vanadinsäure bespricht H. Herrenschmidt[1] nach dem Verfahren auf dem Werke Bas-Condray (Mayenne). Das Erz, ein vanadinsaures Pb aus den Gruben von Santa Marta (Spanien) enthält 12 bis 14 % Va_2O_3 und 50 % Pb und wird im Flammofen mit Na_2Co_3 und C geschmolzen. Die Schlacke wird vom Pb getrennt und im Flammofen durch Lufteinblasen oxydiert und in kochendes Wasser gegossen, nach dreimaligem Auslaugen enthält der Rückstand nur 2 % Va_2O_3. Zur Reinigung des Natriumvanadats von SiO_2 wird dasselbe in Sirupkonsistenz mit H_2SO_4 behandelt und dieses Gemenge wird zum unreinen Vanadat gegeben, umgerührt und filtriert. Durch Eindampfen zur Trockne erhält man reine Vanadinsäure mit 5 bis 8 % Verunreinigung, die aus dem Waschwasser stammen sollen. Durch Fällen des Natriumvanadats mit Eisensulfat oder nach Zusatz von Na_2CO_4 mit $NiSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$ kann man das Rohmaterial für Herst. von Vanadiumlegierungen erhalten. So wurde ein Gemenge von Va_2O_3 und NiO mit Reduktionsmaterial zu Würfeln geformt und im mit Kohle gefüllten Tiegel erhitzt, eine Legierung mit 66 % Ni, 18,8 % Va, 2,32 % Co, 3,77 % Fe erhalten.

Patente.

E. Polte, Magdeburg-Sudenburg. D. R.-Pat. Nr. 149440 vom 30. Sept. 1902. Herst. von massiven Körpern aus W und Pb.

Elektrochem. Fabrik, Kempen a. Rh. Dr. Brandenburg und Weyland. D. R.-Pat. Nr. 149556 vom 23. Juni 1902. Gewinnung von reinem W aus W-Erzen, W-haltigen Schlacken und Aschen aller Art.

A. K. Eaton, New York. Am. Pat. Nr. 759424, erteilt 10. Mai 1904. Darst. von metallischem Chrom. Gepulverte Tierkohle wird mit Zinkchromit, das durch Erhitzen von Natriumbichromat und Zinksulfat auf Rotglut erhalten wird, gemischt, gepreßt und erhitzt. Zn verflüchtigt sich und Chrom bleibt zurück.

P. Auchinachie, London. Engl. Pat. Nr. 12727 von 1903, veröff. 4. Sept. 1904. Herst. von metallischem V aus seinen Erzen oder irgend welchen anderen Verbb. Digerieren mit Schwefelsäure nach Zusatz von 1 % Natriumnitrat. Ausfällen als Oxyd und Reduktion desselben bei 2000°.

---

1) C. r. **139**. 635 (1904); N. Metallurgie **1904**. 524.

Mangan.

Mangan findet als solches und als Legierung in der Legierungstechnik ausgedehnte Verwendung. Wegen der Schädlichkeit geringer Eisenbeimengungen, z. B. in der Kupfer- und Aluminiumgießerei, ist das reine aluminothermisch gewonnene 99proz. Metall besonders geschätzt, um so mehr, als es an der Luft nicht zerfällt, wie das durch Reduktion mit Kohle erhaltene Produkt.[1] Wegen seiner desoxydierenden Eigenschaft erhöht Zusatz von Mn die Dichte und in vielen Fällen auch Festigkeit und Elastizität, was die Walzbarkeit erhöht. So wird Mn verwendet bei Nickelgüssen (2 % Mn), Nickelkupfermünzen (2 %), Neusilber, Nickellegierungen, Al-Legierungen, Kupferbronzen (5 bis 6 % Mn für Feuerbüchsen der Lokomotiven), Mangankupfer anstatt Phosphorkupfer, Chrommangan, Mangantitan, Bormangan dienen der Verwendung für spezielle Kupferlegierungen.

Zirkonium, Cer, Lanthan, Tantal.

E. Wedekind berichtet[2] über das sog. kristallische Zirkonium. Nach Troost und v. Franz soll durch mehrstündiges Erhitzen von Zirkonkaliumfluorid mit Al auf die Schmelztemp. des Fe elementares kristallisches Zirkonium gewonnen werden. Dieser Prozeß läßt sich bequem im elektrischen Ofen mit 90 bis 100 Amp. bei 30 bis 40 Volt in Magnesia- oder Graphittiegeln durchführen. Die durch Behandeln von HCl und Laugen vom Al befreiten Blättchen leiten den elektrischen Strom und lassen sich nach Einpressen in Quarzglasröhren durch elektrische Wid-erhitzung (60 Volt) zusammenschmelzen. Sowohl das kristallische wie das geschmolzene Produkt enthalten beträchtliche Mengen von Al (bis 40 %), das weder durch Säuren noch durch Alkalilaugen entfernt wird. Das Produkt ist als Zirkonid (analog Silicid usw.) zu bezeichnen. Mit Mg an Stelle von Al erhält man eine ganz andere Masse.

Elektrodon-Ges. m. b. H. will[3] Zirkon und andere Metalle der seltenen Erden herstellen durch Erhitzen der Oxyde mit einem Überschuß von Mg in einem elektrischen Röhrenofen und in einer H- oder N-Atmosphäre, wodurch die Hydride oder Nitride erhalten werden. Diese werden von der MgO getrennt (mit HCl z. B.) und dann erhitzt, um sie vom H bezw. N zu trennen.

---

1) Elch. Ind. **1904**. 146.
2) Chem. Z. **1904**. 136 (Sitzung der Tüb. chem. Ges.); Z. Elch. **10**. 331 (1904).
3) D. R.-Pat. Nr. 154691 vom 15. Februar 1901.

Legierungen des Cers und des Lanthans mit Al, Mg, Zn, Hg behandelt eine Arbeit von W. Muthmann und H. Beck.[1]

Dieselben untersuchen auch Hydride und Nitride des Neodym und Praseodym.

Die Angaben von Escales über Trennung von Cer aus Oxydgemischen durch fraktionierte elektrolytische Absch. hält W. Muthmann[2] als nicht zutreffend, da Cer die höchste Zers-spannung zeigt: $CeCl_3$ 2,46 Volt, $LaCl_3$ 2,40 Volt, $NdCl_3$ 2,25 Volt, $PrCl_3$ 2,26 Volt.

Aus wasserfreien Chloriden stellten W. Muthmann und L. Weiß[3] Cer durch schmelzflüssige Elektrolyse ohne Alkali- oder Baryumchloridzusatz der durch Verwendung sehr großer Anoden (5 cm Kohlenstäbe) bei 120 Amp. Die durch Hochziehen der Elektrode bewirkte Temp-steigerung bewirkte das Zusammenschmelzen des Metalles. La, Nd und Pr wurden mit höherer Stromdichte als Reguli gewonnen, La nach Zusatz von $^1/_8$ $BaCl_2$.

Siemens u. Halske A.-G., Berlin geben ein Verfahren zur Reinigung von Tantalmetall.[4] Die große Kathode aus Tantalmetall wird der gepreßten kleinen Kathode im Vakuum genähert der Lichtbogen eingeleitet und die Anode so im Vakuum eingeschmolzen und dadurch gereinigt. Das Vakuum soll jegliche Gasrk. auf das reaktionsfähige Ta ausschließen.

Titan.

Eine ausführliche Arbeit über „Versuche über die Herstellung von Titan und Titanlegierungen aus Rutil und Titanaten im elektrischen Ofen“ von W. Huppertz[5] stellt die Schwierigkeiten der Herst. metallischen Titans dar. Aus TiO_2 und C erhielt Huppertz bei direkter Bogenerhitzung eine Schmelze: unten stahlblaues TiO, darauf rotviolettes TiN in TiO eingebettet, darüber eine Lamelle des messingfarbenen Nitrides und endlich TiC-haltiges Ti. Um die Herst. von Ti zu erleichtern wurden Ti-Legierungen mit leichtverdampfbaren Met. u. a. Mn, Al und Cu hergestellt. Die leicht verdampfbaren Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle als Hilfsmetalle lieferten TiC, während die Schwermetalle-Gemenge von Ti, TiN, TiC lieferten. TiO_2 mit C in H-Atmosphäre im elektrischen Lichtbogen erhitzt lieferte ein Rohtitan mit 48 % TiC, das sich weder durch leicht schmelzbare Oxydschlacken, z. B. $Na_2O \cdot 3TiO_2$, noch durch

1) Lieb. Ann. **1904**. 46, 331.
2) Lieb. Ann. **1904**. 60, 331; Chem. Centr. **1904**. I, 1396.
3) Lieb. Ann. **1904**. 1, 331; Chem. Centr. **1904**. I, 1393.
4) D. R.-Pat. Nr. 155548 vom 16. Okt. 1903.
5) Metallurgie 1. 362 (1904).

unzureichenden C-Zusatz raffinieren läßt, sondern nur durch TiO_2 oder Metalloxyde. Dann wurde die Reduktion durch CaC_2 bei Gegenwart von Fe_2O_3 untersucht und gemäß der Gleichung:

$$TiO_2 + CaC_2 + 3C = TiC + \underbrace{CaO + 3C}_{CaC_2 + CO} + CO$$

eine Legierung mit 43 % Ti erhalten.

Wegen der außerordentlich schwierigen Reduzierbarkeit des TiO_2 durch C selbst im elektrischen Ofen dürfte die von anderer Seite behauptete Bildung von metallischem Ti im Hochofen nicht zutreffen, dagegen im Roheisen als Cyanstickstofftitan vorhanden sein. Nach Wöhler-Devilleschen Versuchen[1] ergab sich beim Erhitzen von TiO_2 und C unter Zutritt von N: $Ti(CN)_2 3Ti_3N_2$, was sich aber auch als Additionsprodukt $4TiN \cdot TiC$ auffassen läßt. Möglich ist allerdings nach Versuchen von Riley[2] die Entstehung und Bildung einer Mn-Legierung des Ti.

Reduktion mit Al unter Wärmezufuhr in einem Tiegel lieferte selbst bei Zusatz von CaF_2 oder Titanaten kein geschmolzenes Metall. Mit Lichtbogenerhitzung 500 Amp. × 40 Volt auf 2 kg Mischung ergab einen geschmolzenen Block mit

$$23{,}92\,\%\,Ti + 43{,}26\,Ti + 12{,}44\,N + 2{,}84\,Al + 16{,}53\,Al_2O_3 + 1{,}08\,Fe$$

oder $5Ti : 9TiN$.

Da sich N-Zutritt vermeiden läßt, stellt dies eine mögliche Methode zur Herst. von Ti dar. Das radikalste Mittel den Einfluß von N und C zu umgehen bot die Elektrolyse, und Huppertz und Borchers gelangten dann zu ihrem im vorigen Jahrbuche bereits beschriebenen Verfahren.[3]

Patente.

Peter Spence & Sons, Lim., Manchester. D. R.-Pat. Nr. 149602 vom 5. Sept. 1902. Herst. einer Titanverb.

E. Brühl, Berlin. D. R.-Pat. Nr. 148951 vom 11. Nov. 1902. Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan. Die Affinität zwischen Ti und N ist so gering, daß sie praktisch nicht verwendet werden kann. Energisch wird diese Rk. erst bei Ggw. von fein verteiltem C, und zwar so, daß Cyanstickstofftitan entsteht. Es werden daher neben Titan organische Stoffe eingeführt, die im Bade fein verteilten C abscheiden, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Zucker.

C. Dreher, Freiburg i. B. D. R.-Pat. Nr. 149577 vom 17. Okt. 1901, Zus. zu Pat. Nr. 136009. Herst. von Lsgg. der Titansäure in Milchsäure. Auf frisch gefälltes Tintansäurehydrat wirkt konz. Milchsäure in Ggw. von Alkali oder Erdalkalilaktaten direkt ein.

Derselbe. Engl. Pat. Nr. 1835 vom 26. Januar 1903. Herst. und Absch. von Titanverbb. Lösen in einer Säure,

1) Jahresber. der Fortschritte d. Chemie 1857. 172.
2) Wagners Jahresber. 1864. 57.
3) Jahrbuch 1903. 737.

Reduzieren mit naszentem H — Zink, Elektrolyse usw. —, Ausfällen als niederes Oxyd durch Zusatz von Alkali oder Sulfite, Acetate usw.

Elektrochem. Werke, G. m. b. H. Franz. Pat. Nr. 344099 vom 17. Juni 1904. Ausgewinnen von Ti und seinen Oxyden durch Elektrolyse.

Zinn.

F. Gelstharp[1] berichtet über einige Laboratoriumsexperimente, die Sn-Abscheidung betreffend. Zwei Zinnelektroden in Natronlauge bei 50° zeigten beim Einschalten starke Polarisation, nach wiederholter Stromwendung war die Lsg. energischer und die Polarisation gering. Das niedergeschlagene Sn enthalte neben H auch Na. Bewegung der Kathode und stoßweise Ströme hält Vf. als wichtig. Um Zinnpaste zu erhalten, verwendet derselbe Vf. Zinnelektroden in schnellzirkulierender HCl, der schwammige Niederschlag werde abgeschabt. Um 10 t wöchentlich zu erzeugen wären 1500 Amp. bei 8 bis 10 Volt notwendig.

Einen bemerkenswerten Hinweis auf eine Methode zur Entzinnung gibt F. Winteler[2], nämlich Weißblechabfälle mit trockenem Chlor bei 40—50° zu behandeln, wodurch Zinnchlorid abfließt, ohne daß Fe angegriffen wird. Von 1000 kg Weißblechabfall lassen sich 40—50 kg $SnCl_4$ erhalten.

E. Bahlsen[3] liefert eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Zinngewinnung.

W. Kershaw[4], The Scrap Recovery Processes. Vf. bespricht die versch. Prozesse zur Verarbeitung von verzinkten Eisenabfällen. Deutschland besitzt acht solcher Fabriken, die 30000 t jährlich verarbeiten sollen, wovon 1000 t Zinn und 29000 t Eisen, zusammen im Werte von über 2 Millionen Mark gewonnen wird. An der Hand von schematischen Figuren und Photographieen beschreibt Vf. die Prozesse: Clausprozeß, Garciaprozeß, Gelstharpeprozeß, Goldschmidtprozeß, Leaverprozeß, Smith- und Gutensohnprozeß und einige andere, bespricht die Kosten und die Zukunft dieser Ind.

C. V. Schon bespricht[5] die Gewinnung von Sn aus Abfällen nach dem Bergsoeprozeß: Lösen mit Zinnchlorid, das entstehende Zinnchlorür soll in elektrolytischen Zellen in Zinnchlorid übergeführt werden.

Eine interessante Methode zur Scheidung von Zinn und Blei aus Zinn-Bleilegierungen ist der Gegenstand einer Arbeit von

---

1) Faraday Soc. (19. Dezbr. 1904) n. El. T.
2) Elch. Ind. 1904. 339.
3) Metallurgie 1. 3 (1904).
4) El. Rev. 44. 939 bis 942.
5) Ib. New-Y. 45. 539 (1904).

L. Peetz.[1] Bleioxyd bildet die Kathode, die Zinn-Bleilegierung die Anode und Natronlauge den Elektrolyten eines kurzgeschlossenen Elementes, hierbei geht Zinn in Lsg. als SnO_2 und das Bleioxyd reduziert sich zu Pb, an der Anode bleibt dasselbe ungelöst. Die Trennung erfordert bei 35° ca. 3 Tage.

F. v. Kügelgen und H. Danneel[2] gewinnen Sn oder andere Metalle bei der Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorides, wobei das SnO_2 in den Kathodenraum eingeführt wird und durch das entstehende Na abgeschieden wird. Das Sn kann vom Boden abgelassen werden und das gebildete Na_2O emporsteigen.

Patente.

The Tin Electro Smelting Co, Ltd. D. R.-Pat. Nr. 146610 vom 4. April 1901. Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben von Metallen auf elektrischem Wege. Das flüssige Metall läßt man in dünnem Strahle abfließen und leitet einen elektrischen Strom durch den Strahl, der gleichzeitig periodisch unterbrochen wird. Das Überspringen des Funkens an der Unterbrechungsstelle bewirkt die Pulverisierung.

Th. Twynam, Moorton b. Leeds. D. R.-Pat. Nr. 150444 vom 12. Nov. 1901. Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen. In einen Brei aus feinkörnigem Kokspulver und starker Kochsalzlsg. werden die Abfälle getaucht, diese dann der Luft ausgesetzt, wobei das am Blech haftende Sn abgefressen werde. Die Abfälle, in Wasser abgespült, können dann als Schmelzeisen verwendet werden.

Clotten. Engl. Pat. Nr. 25550 von 1903. Verfahren und App. zur elektrolytischen Gewinnung von Sn aus solchem enthaltenden Material und zur gleichzeitigen Gewinnung anderer Metalle.

Gold, Silber.

Die Fortschritte der Goldgewinnung liegen zurzeit hauptsächlich in der Verbesserung des Cyanidverfahrens. Die Cyanidlaugerei der Schlämme gewinnt erheblich an Ausdehnung. Sande, welche durch Perkolation gelaugt und Konzentrate, welche meist chloriert wurden, werden nach Zerkleinerung nunmehr mit Vorliebe der Schlammbehandlung unterworfen.

Diese geschieht in Westaustralien nach der Filterpressenmethode und am Rand in Südafrika nach dem Dekantierverfahren. Zur Goldfällung stehen das alte Zinkverfahren und das elektrolytische Verfahren in Anwendung.

Ihre Vor- und Nachteile schildert ein Aufsatz von Cl. Dixon und M. Torrente.[3] Während der alte Mc. A. Forrest-Prozeß Lsgg. von 0,25 bis 0,5 % KCy verwendete, konnte der 1894 am Rand

1) Metallurgie **1904**. 281 u. 336.

2) Am. Pat. Nr. 771646 vom 4. Okt. 1904; Elch. Ind. **1904**. 465.

3) Elch. Ind. **1904**. 215.

angeführte elektrolytische Siemens-Prozeß aus Lsgg. von 0,05 bis 0,15 % KCy Gold fällen und war dadurch für die Behandlung der Schlämme ohne weiteres geeignet. Ein Vergleich der beiden Prozesse von 1894 und 1904 ergab folgendes Bild:

	Forrest		Siemens
Patentabgabe	1894 = 10 %	1904 = 0	1894 = 2 %
Konz. der Lsg.	stark	schwach	schwach
Qualität der Fällung (Ausbeute)	gut	gut 77—78 %	weniger gut als bei Forrest
Zinkverbrauch	sehr erheblich	groß	—
Verarbeitung des Goldniederschlages	kompliziert u. verlustreich	wesentlich verbessert	einfach u. ohne Verluste
Schlackenmenge b. Einschmelzen	enorm	—	wenig
Qualität der Goldbarren	700/750 ‰	sehr fein	950 ‰
Beaufsichtigung der Fällung	notwendig	sehr notwendig	nicht erheblich
Besondere Nachteile	—	—	Bildung von Preußisch Blau u. Anodensäcke

Die Verbesserungen des Forrest-Prozesses betrafen die handlichere Gewinnung der Goldschlämme durch Anwendung von Filterpressen und die Fällung aus schwachen Lsgg. durch Verwendung von mit Blei überzogenem Zink bei Zusatz von etwas stärkerer Cyanidlsg. in die Fällungskasten (Bettys Vorschlag).

Ein noch nicht überwundener Nachteil der elektrolytischen Fällung ist der Umstand, daß diese das Au bei den stärkeren Lsgg. der Sandeverarbeitung auf nicht weniger als 0,05 dwts/t und bei der Schlammverarbeitung auf nicht weniger als 1—2 dwts/t auszufällen vermag, während die Zinkfällung bis 0,09 dwt/t Lsg. gelangt.

Eine wichtige Rolle sprechen auch beim Cyanidprozesse die „Nebenprodukte" soweit sie goldhaltig sind, also Preußisch Blau, Niederschläge, Schlacken, Gekrätze, Bleiglätte, Aschen, Tiegelböden usw. Die Menge der Schlacken und Abfälle bei der Verarbeitung der Goldschlämme aus den Zinkkasten war früher sehr erheblich. Durch Schwefelsäurebehandlung der Zinkgoldschlämme und Schmelzen der ungelöst bleibenden Rückstände mit Bleiglätte, einem Flußmittel und einem Reduktionsmittel (Tavenor-Prozeß) erhält man nach Cupellation sehr feines Edelmetall.

Die Verarbeitung aller edelmetallhaltigen Nebenprodukte hatte sich die Rand Central Ore Red Co. zur Spezialaufgabe gemacht. Produkte mit über 30 oz Au/t wurden mit Bleiglätte und Kohle in einem Pfannenofen und Produkte mit weniger als 30 oz/t wurden mit Eisenoxyd, Kalkstein und Bleiglätte oder Galena in einem Gebläseofen verarbeitet.

Eine Experimentaluntersuchung über die Scheidungsverfahren der durch Zink aus Cyanidlaugen erhaltenen Gold-Silberniederschläge lieferte G. H. Clevenger.[1]

Einzelheiten über die elektrolytische Fällung von Cyanidlösungen bringt ein Bericht von Hamilton.[2] Er betrifft die Arbeitsweise in der von Charles Butters unter Mitwirkung von H. T. Durant 1899 errichteten Fällungsanlage der Minas Prietas Reduction Works in Mexiko. 6 Fällungsbottiche von 9 m Länge, 3 m Breite und 1,5 m Tiefe waren in 12 Abteilungen, welche je 18 Anoden und 17 Kathoden enthalten, geteilt. Die Lsg. passierte 2 Bottiche und ging dann in die Vorratsbehälter. 2 S.- und H.-Dynamos von je 250 Amp. und 30 Voltlie ferten den Strom bei 2 bis 2 $^1/_2$ Amp. pro qm Stromdichte. Als Anoden dienten im Permanganatbade peroxydierte Bleiplatten ohne Umhüllung (Andreolis Vorschlag). Der Niederschlag auf den Weißblechkathoden ist schwammig und fällt zum Teil zu Boden, ein- oder zweimal täglich wird der Niederschlag abgestreift. Butters[3] hat auf den neuen Virginia City Works die Fällungsbottiche mit Spitzkastenböden ausgestattet, um den Niederschlag leichter zu entfernen. Den Nachteil dieser Methode führt Hamilton selbst an: die aus $CaCO_3$ bestehenden Kalkausscheidungen, die besonders in den Schlammbehandlungsbottichen den Niederschlag mit 30 % bis 40 % verunreinigen. Die Stromausbeute betrug während zwei Monaten von 1901 5 und 14 % in der Auslauf- und Einlaufzelle. 300 m² Kathodenfläche verarbeiteten 100 t Lsg. in 24^h.

S. B. Christey[4] weist darauf hin, daß eine Hauptschwierigkeit bei der Fällung von Au und Ag aus Lsgg., die geringe Metallkonz. bilde, die nur 0,001 bis 0,0001 % Au betrage. Bei der Elektrolyse von Cyanidlsgg. komme außerdem in Betracht, daß auf 1 Atom ausgeschiedenes Au 2 Atome aus der Kathodenumgebung sich entfernen, diese also rasch an Au verarme. Anwendung geringer Stromdichte war daher notwendig, was große Fällbottiche und einen unvollkommenen Fällungsbetrieb zur Folge hatte. Christey will nun die zu entgoldende Lsg. äußerst rasch bewegt an den Elektroden vorbeiführen und dadurch eine Goldausbeute von 99 % und eine Stromausbeute von 80 % gegenüber 75 bis 80 % und 5 % bei den

---

1) Metallurgie **1904**. 388.

2) Elch. Ind. **2**. 131 (1904); Chem. Met. a. Min. Soc. of South Afr. **10**. 1903.

3) Am. Pat. Nr. 756211 vom 5. April 1904 bezw. 3. Okt. 1902. Hier betont Butters u. a. hohe Stromdichte von 5 Amp. pro qm, um das Gold in Schwammform, also leicht ablösbar zu erhalten.

4) Am. Pat. Nr. 756328 vom 5. April 1904.

alten Fällungsgefäßen. Um eine möglichst hohe Laugegeschwindigkeit von mindestens 0,3 m pro Minute erzielen zu können, werden durchlässige Elektroden vorgeschlagen. Drahtgeflecht, Stäbe, gelochte Bleche, Kohlestäbe und besonders Platinrhodiumgaze; die Lauge durchstreicht den App. senkrecht zur Elektrodenebene.

Für die Gewinnung von Gold und Silber aus Silbersulfiden und Golderzen empfiehlt M. Vaygonny[1] eine Lsg. von 1 bis 2% $FeCl_3$, 15 bis 20% NaCl und etwas HCl, in welche Cl geleitet wurde, wobei man leicht 95 bis 97% Ag. Bei 10 Amp. pro qm und 1,5 bis 2 Volt erhält man die Edelmetalle an den Pt-Kathoden in dichter, fester Form nur nach Zusatz von Leim oder Ähnlichem, doch versage dieses Hilfsmittel zuweilen. Um den schwammigen Niederschlag zweckmäßig und kontinuierlich von der Kathode zu entfernen, empfiehlt Vaygonny den Elektrolyseur von Tommasi mit den rotierenden Scheiben.

Bemerkenswert zur gegenseitigen Lage der Zink- und elektrolytischen Goldfällung ist eine Notiz von Ch. Butters an die Elch. Ind.[2] Danach werden elektrolytische und Zinkfällung kombiniert: in den ersten Zellen schlägt der elektrische Strom 90 bis 93% aller fällbaren Produkte nieder, in 8 bis 9% der Gesamtzellenzahl wird Zink gegeben und elektrischer Strom angewandt, wodurch die letzten Reste bis 99% gefällt werden, und was bisher als Niederschlag die Zinkfällung beeinträchtigte, ist durch die vorgegangene elektrolytische Fällung beseitigt. In drei Anlagen[3] werde auf diese Weise mit Erfolg gearbeitet.

Frank C. Perkins beschreibt[4] die Ausführung eines elektrolytischen Chlorierungsprozesses zur Gold- und Silbergewinnung in Wallstreet Mills, Colorado, wie er von J. E. Greenawalt[5] eingeführt wurde. Das Erz enthält Telluride und Sulfide mit ca. 8% S; es wird vorgebrochen, im Zwischenraum zweier konzentrischer Zylinder aus gelochtem Stahlbleche durch die Kesselabgase getrocknet, dann pulverisiert im mit Gas geheizten Flammofen geröstet, mit Salz chloriert, um spätere unnötige Chlorverluste zu vermeiden, und nun gelaugt. Als Lauge dient eine 15proz. Natriumchloridlsg. mit etwa $^1/_8$% Bromzusatz in Form von Bromid; diese Lauge wird in Elektrolyseuren in den Anodenräumen mit Chlor bezw. Brom gesättigt und in großen Laugebottichen mit dem Erz in Berührung gebracht. Als Diaphragmen

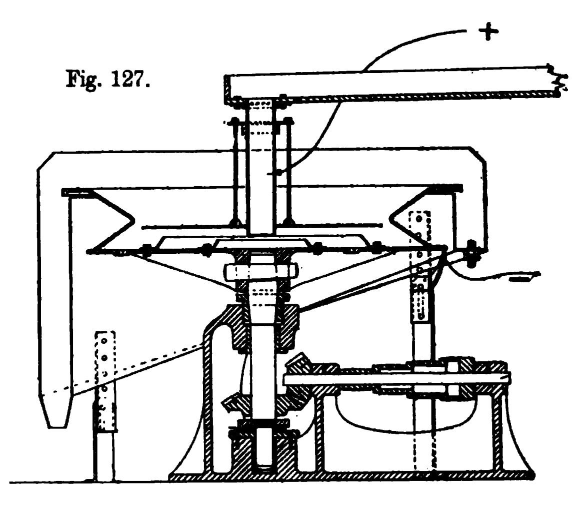
1) El. Rev. N. Y. 45. 757 (1904).
2) Elch. Ind. 1904. 207.
3) Virginia City, Minas Prietas in Mexiko, Butters Salvador Mines.
4) Elch. Ind. 1904. 24. 5) Am. Pat. Nr. 761164 vom 31. Mai 1904.

in den Elektrolyseuren dienen Asbestgewebe, von perforierten Holztafeln umgeben. Jede Zelle nimmt bei 200 Amp./qm 400 Amp. bei $4^1/_4$ Volt auf. Die Ausfällung des Au und Ag geschieht elektrolytisch in Zellen mit Bleianoden und Bleikathoden, wobei die Edelmetalle als Schlamm erhalten werden teils auf der Kathode, teils am Boden. Die Lauge geht nach der Ausfällung zur Regenerierung in die Diaphragmenbäder, wo sie wieder mit Chlor gesättigt wird. Frei werdendes gasförmiges Chlor wird in das geröstete Erz in der Röstofengrube geleitet, um die Vorchlorierung zu unterstützen.

Konstruktive Ausgestaltungen des Vorschlages, die Elektrolyse mit der Amalgamation zu verbinden, stellen nachfolgende Patente dar.

Alford Smythe[1] wendet eine flache rotierende Metallpfanne an, auf welcher Quecksilber als Kathode wirkt, während die darüber stehende Verteilerplatte als Anode dient. Der Erzschlamm tritt in der Mitte der Pfanne ein, verteilt sich über das Hg und verläßt die Pfanne, über den Rand laufend (vgl. Fig. 127).

Fig. 127.



H. R. Cassel[2] bringt den Erzschlamm durch Luft vom Boden in einem Rohre in ein Verteilungsgerinne, von wo er an den Seitenwänden zwischen Anoden und den mit Hg berieselten Kathoden herabgleitet, also ein abgeänderter Hendryxprozeß.[3]

Ein anderer Vorschlag von Cassel[4] verwendet wie oben Elektroden an den Seitenwänden und zwar Kohleelektroden und als Elektrolyt Cyanid mit Bromidzusatz.

Sulmann und Picard[5] drücken den feingemahlenen mit Cyanidlösung behandelten Goldschlamm durch Natriumamalgam, das sich in dem schmalen Zwischenraume zwischen zwei konaxialen

1) Am. Pat. Nr. 748456 vom 29. Dez. 1903.
2) Am. Pat. Nr. 749843 u. 749844 vom 10. Jan. 1904.
3) Jahrb. 1903.
4) Am. Pat. Nr. 775597 vom 22. Mai 1903.
5) D. R.-Pat. Nr. 154419 vom 17. Mai 1905.

Trichtern befindet, wobei das Golderz von unten nach oben und das Amalgam von oben nach unten läuft. Das Natriumamalgam wird in einer elektrolytischen Zelle erzeugt, der das Hg aus dem Fälltrichter zugepumpt wird.

F. T. Mumford empfiehlt[1] den Rieckenprozeß[2], nach welchem in Australien seit 1901 etwa 3000 t Erze monatlich verarbeitet würden. Mumfords zylindrischer Elektrolyseur besteht aus einem mit amalgamierter Cu-Platte ausgefütterten Stahlmantel und hölzernen Enden. Der Zylinder bewegt sich auf Rollen, 5 Umdrehungen per Minute. Das Hg wird 12 mm hoch zugegeben; bei 8 A. pro qm und 3 bis 5 Volt wird elektrolysiert, höhere Stromdichte hindert die Amalgamierung des Goldes, was dessen Verlust bedeutet. Salzzusatz ist vorteilhaft. Rose habe 0,1 Amp. pro qm als höchste Stromdichte für gleichzeitige Fällung und Amalgamierung bezeichnet, dies rühre wahrscheinlich von der Schwierigkeit her, die Hg-Oberfläche in gutem Zustande zu erhalten, was eben Mumfords rotierender Zylinder erreiche.

F. Feldkamp[3] vereinigt Laugerei und Fällung in einem App. Das Erz fällt längs den Anoden auf den Boden des App., wird von dort durch in eine Röhre geblasene Luft hochbefördert und gleitet wieder an den Anoden herab, bis es ausgelaugt ist, wird dann abgelassen und die Lsg. wird nun durch die Elektrolyse fertig entgoldet. An den Kathoden rieselt kontinuierlich Hg herab.

E. J. Laschinger gibt ausführliche Mitteilungen[4] über den Stand der Entgoldung der Schlämme durch das Dekantierverfahren. Die nach Absch. der Sande und Pyrite in der Pochtrübe enthaltenen Schlämme fließen in einen Dekantierbottich, von diesem event. noch in einen zweiten, wobei sich die Schlämme zum Teil absetzen und anfangs nur Wasser über den Rand des Bottichs läuft, nach einiger Zeit stellt man den Zufluß ab, läßt absitzen und zieht dann das Wasser ab. Zu den Schlämmen wird dann Lauge II gegeben ($3^1/_2$ Teil Lsg. von 0,02 bis 0,04 % KCy auf 1 Teil trockene Schlämme) und in ein bezw. zwei Laugebottichen gelaugt, wobei reichlich Luft zutreten soll. Nach Absitzenlassen der Schlämme erhält man die das meiste Gold enthaltende Lauge, die durch Filterbottiche nach den Zinkfällkasten zur Entgoldung geht. Mit der ent-

1) The El. Eng. 32. 915 (1903). 2) s. Jahrb. 1903.

3) Am. Pat. Nr. 749855 und Nr. 749844 vom 19. Jan. 1904, angem. am 25. Okt. 1902; Eloh. Ind. 1904. 112.

4) Vortrag am 16. April 1904 der Chem. Met. Min. Soc. Johannesburg, n. Chem. Z. S. 549.

goldeten Lauge werden, event. nach Anreicherung mit etwas KCy, die vorher erhaltenen Schlämme im Laugebottich versetzt, gelaugt und absitzen lassen. Man erhält eine goldhaltige Lauge II, die zur ersten Laugung verwendet wird, und entgoldete Schlämme. Ausbringen 90 bis 92% bei 3,1 g Au in 1000 kg mit 3 sh. Kosten pro 1 t Schlämme inkl. Amortisation und Verzinsung. Es können noch 1,6 g Au per t enthaltende Schlämme verarbeitet werden. Diese Ziffern zeigen eine große Vollkommenheit des Verfahrens.

„Die wichtigsten Fortschritte in der Metallurgie des Goldes am Witwatersrand während der letzten fünf Jahre" beschreibt J. Loevy.[1] Danach werden Erze ausschließlich durch Pochamalgamation entgoldet, sie enthalten meist 15 bis 20 g Au per t. Pyrite (Concentrates) werden gern nach der Chlorierungsmethode, die allerdings 1899 nur $2^1/_2$% der ganzen Goldmenge lieferte, behandelt. Sande und Schlämme werden der Cyanisierung unterworfen, wobei der erforderliche Sauerstoff durch geeignetes Lufteinblasen (Aufrühren mit Luft nach A. W. Caldecott, Einsaugen von Luft in einem langen Rohr) bewerkstelligt wird. Die Cyanisierung der Schlämme erfolgt nach dem vorstehend beschriebenen, zuerst von J. R. Williams eingeführten Dekantierverfahren. Die Entgoldung der Cyanidlaugen wird zum Teil elektrolytisch nach dem Siemens-Andreoli-Verfahren, zum größten Teil durch Fällung mit Zink, das nach W. K. Betty zweckmäßig verbleit wird, bewirkt. Die Zinkgoldschlämme werden zum Teil mit Schwefelsäure entzinkt, von E. H. Johnson an Stelle des früheren Abröstens des Zinkes eingeführt, oder an anderen Orten wird durch Schmelzen mit Blei nach H. Taveno[2] das Au im Bleibullion erhalten. J. Fleming will die Schlämme mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, also chlorierend behandeln und durch Eisensulfat das Au aus der Goldchloridlösung fällen.

Genauere Details über die Metallurgie des Goldes in Südafrika gibt der 916 Seiten starke Band: The Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa. Vol. II. (R. W. Hunter, Edinburgh.)

Einen Auszug[3] enthält die Inhaltsangabe eines Vortrages von Buttler über Metallurgie des Goldes im allgemeinen, über Mitteilungen über die Nebenprodukte, die elektrolytische Absch. des Goldes, beides ebenfalls nach Aufsätzen von Buttler, über Elektrodenverb. in

1) Chem. Z. **1904**. 270.

2) Dieses Verfahren soll sich gegenüber der Schwefelsäuremethode gut bewähren, s. Chem. Z. **1904**. 799. 3) Elch. Ind. **1904**. 53 bis 61.

den elektrolytischen Zellen nach einem Vortrage von Dessauer, über den Einfluß der Temp. auf den Cyanidprozeß nach mehreren Autoren, über die Potentiale von Goldelektroden in versch. Lsg. nach den älteren Messungen von Öttingen und schließlich ein Ref. über Meinungsäußerungen versch. Autoren betreffs der Vorteile des elektrischen Prozesses gegenüber dem Zinkverfahren.

Verbesserungen des Cyanidprozesses am Rand: Wiederverwendung des mit Kalk versetzten Wassers von der Schlammverarbeitung beim Pochen und der Amalgamation. Bottiche mit konischem Boden bei Dekantierverfahren. Beschleunigung des Absetzens der Schlämme durch Kalkzusatz. Ausdehnung der Filterpressenbehandlung. Die Fortschritte in der mechanischen Behandlung der Schlämme sind soweit gediehen, daß die Tailings neuerdings in Kugelmühlen in Schlämme verwandelt werden, wodurch bessere Au-Ausbeuten erzielt wurden, auch Konz., welche früher chloriert wurden, werden nun so behandelt[1] event. nach mehrmaliger Pochung.

Durchschnittskosten per Tonne Erz von 9 Gruben am Rand pro 1903. Grubenunkosten 13,20 Mk., Pochen 2,72 Mk., Cyanidlaugen 2,84 Mk., Generalunkosten 2,16 Mk., zusammen 20,92 Mk., Gewinn per Tonne 11,92 Mk.

Verarbeitung von Silbererzen zu Pachuca (Mexiko) geschieht nach H. F. Collins[2] durch Zerkleinerung auf Steinmühlen, Passieren von drei Bartlett und einem Wilfleyherd, wobei Konzentrate und Tailings erhalten werden, je die Hälfte des Silbergehalts enthaltend. Die Tailings werden nach dem Patioprozeß verarbeitet.

Patente.

H. R. Cassel, New York. Am. Pat. Nr. 749843/844, erteilt am 19. Januar 1904. Verfahren bezw. App. zur Gewinnung von Edelmetallen durch Elektrolyse. — Am. Pat. Nr. 769938 vom 13. Sept. 1904. Der Lsg. von Bromid und Cyanid wird Cl zugefügt, um Br als Lsg-mittel zu erhalten.

Webb. Engl. Pat. Nr. 24417, 1902. Extraktion v. Edelmetallen aus Erzen.

H. L Sulmann und H. F. K. Picard, London. D. R.-Pat. Nr. 154419 vom 17. Mai 1903. Gewinnung von Edelmetallen aus in einem Lsg-mittel ausgeschlämmten Erzen unter Verwendung von Natriumamalgam im Gegenstromprozeß (s. Text).

H. W. Wallis, Tulse Hill (Engl.). D. R.-Pat. Nr. 150640 vom 7. März 1902. Gewinnung der Edelmetalle aus ihren Erzen (Chem. Z. **1902**. 26. 314).

E. C. Broadwell, Chicago, übertragen auf J. A. Lyons, Chicago und S. A. Starring, Springfield. Am. Pat. Nr. 753822 vom 1. März 1904.* Extration von Gold aus schwer schmelzbaren Erzen. Das gepulverte Erz wird mit einer Hypochloritlsg., dem

1) Denny, Eng. Min. J. 78. 291.

2) Eng. Min. J. **1903**. 76. 1005; Chem. Z. Rep. **1904**. 31.

mol. Mengen Schwermetalloxyd, z. B. $CuSO_4$, zugesetzt wird, behandelt.

Ch. Butters, Berkeley (Cal.). Am. Pat. Nr. 756211 vom 5. April 1904. Ausfällen von Metallen aus Lsgg. Glatte verzinnte Oberflächen und hohe Stomdichte. Anoden PbO_2 spez. für Cyanidlsgg. (s. Text).

S. B. Christy, Berkeley (Cal.). Am. Pat. Nr. 756328, erteilt 5. April 1904. Gewinnung von Au und Ag aus Cyanidlsgg.

R. Blake, Madison (New J.). Am. Pat. Nr. 771454, erteilt 4. Oktober 1904. App. zum Ausgewinnen von Au aus Au-haltigen Sand usw.

The Rapid Cyanide Freatment Co. Lim. Franz. Pat. Nr. 340238 vom 6. Febr. 1904, erteilt 6. bis 12. Mai 1904. Behandlung von Erzen.

J. W. Maxwell, Lousville, und J. W. Sawyer, Grand Junction (Col.). Kanad. Pat. Nr. 84714 vom 12. Jan. 1904. Extraktion edler Erze aus refraktor. Erzen.

Th. J. Grier, Lead (V. St. A.). Öst. Pat. Nr. 17581 vom 1. Mai 1904. Ausgestaltung des Cyanverfahrens zur Gewinnung von Edelmetallen. Auslaugen von Schlamm mit Cyanidlsg., dann Verdrängen derselben durch eine spez. schwerere Natriumchloridlsg.

St. C. C. Currie, New York. Am. Pat. Nr. 769254, erteilt 6. Sept. 1904. Ausgewinnung von Edelmetallen aus ihren Erzen. Einwirkung von heißem H enthaltenden Dampf bilde SH_2, hierauf werde das Erz geröstet, mit Ätzkali behandelt, dann chloriert, dann sulfuriert und der Rückstand wird Hyposulfit.

H. L. Stark, Johannesburg (Transvaal). Am. Pat. Nr. 769280, erteilt 6. Sept. 1904. Ausgewinnen von Gold aus Erzen. Saure Pyrite sollen mit Alkalisulfocyanid oxydierend behandelt werden, wobei das naszierende Cy und CyH Gold löst. Goldhaltige Pyrite, die mit Cy-lsgg. behandelt waren, werden zuerst geröstet, um Sulfocyanid und Thiosulfat zu bilden, und dann gelaugt.

Worsey-Hoal Gold Extracting Synd., Lim. Franz. Pat. Nr. 344301 vom 25. Juni 1904. Ausgewinnen von Au-haltigen Erzen.

Th. J. Lovett, Chicago (Ill.) Am. Pat. Nr. 775043 vom 15. Nov. 1904. Gewinnung von Gold und Eisenoxyd aus Sand. Magnetische Eisenoxyde, welche das Gold führen, werden in Separatoren konz. und dann das Au ausgeschieden.

J. J. Berrigan, East Or. (F. J. Arend, New J. und J. Bernstrom, Stockholm). Am. Pat. Nr. 775414/509. Ausgewinnen von Edelmetallen aus Erzen.

Ch. H. Rider, St. Louis (Mo.) Am. Pat. Nr. 776424 vom 29. Nov. 1904. Behandlung von Au- und Ag-Erzen. Auslaugung mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

L. W. Davis. Am. Pat. Nr. 741231 vom 13. Okt. 1903. Behandlung von Cyanidlaugen. Zur Wiederverwendung gebrauchter Cyanidlauge wird diese bei Ggw. von Alkalihydrat einem Wechselstrom (Bleielektroden) von 0,01 bis 0,04 A. per t Lsg. unterworfen, wobei Doppelsalze zerstört, metallische Beimengungen als Hydrate ausgefällt und das Cy mit dem Alkali verbunden erhalten werden soll.

Ernst Fahrig. Am. Pat. Nr. 756223 vom 9. Mai 1903. Gewinnung von Au aus geringwertigen Erzen und Tailings. Mehrfache Behandlung der mit einem Elektrolyten (Oxychlorid, Chlorid, CyK, Hypochlorit) vermischten, gemahlenen Erze in einem Turm, dessen Wände mit geneigten Kathoden versehen sind, unter welchen sich Graphitanoden befinden und am Boden ein Hg-Behälter. (Elch. Ind. 1904. 2. 204.)

W. J. und J. H. Jory. Am. Pat. Nr. 757557 vom 7. April 1903. Elch. Ind.

1904. 2. 238. Zirkulationsapp. für Goldgewinnung mit gewellten Kupferblechelektroden, über welche die Sande geführt werden.

Dieselben. Am. Pat. Nr. 760539 vom 7. April 1903. Elch. Ind. **2.** 284 (1904). Behandlung sulfidischer Golderze: bei Ggw. von Eisensulfiden mit H_2SO_4, das $Fe_2(SO_4)_3$ löst Au und Cu; bei Ggw. von S, Au, As und Sb Behandlung mit Am_2S, Ag und Cu-Sulfide mit Natriumthiosulfat Hg-Erze mit alkal. Na_2S.

Organische Verbindungen.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Über die Produkte, welche bei der Elektrolyse von essigsaurem Alkali auftreten, sind wir durch viele Veröffentlichungen[1] gut unterrichtet. Unter günstigen Bedingungen — hohe Konz. an Acetat, hohe Stromdichte und niedere Temp. — beträgt die Ausbeute an Äthan 90 % der berechneten Menge; bei allen bisherigen Untersuchungen diente glattes Pt als Anode und Messungen über Anodenpotentiale waren nicht gemacht. Mit dem Einfluß des Materials und des Potentials der Anode beschäftigt sich eine Arbeit von F. Foerster und A. Piguet[2]. Die Versuche lehren, daß ganz gleich wie glattes Pt sich Iridium als Anode verhält, daß dagegen an Eisen- und Palladiumanoden keine Spur von Äthan entsteht, sondern hier wesentlich Sauerstoffentw., daneben Oxydation von Essigsäure zu Kohlensäure stattfindet. Sehr eigenartig verhalten sich platinierte Anoden. An ihnen findet bald keine Äthanbildung statt, dafür Sauerstoffentw. und Oxydation der Essigsäure zu Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, bald aber Äthanbildung unter nur geringfügiger Sauerstoffentw. und reichlicher Oxydation der Essigsäure zu Kohlensäure und Kohlenoxyd. Der Eintritt der Äthanbildung ist durch auffallend hohe Werte der Klemmenspannung bezeichnet, welche aber an platinierter oder glatter Elektrode nur wenig auseinanderliegen.

Bei der Ausführung der Versuche diente als Elektrolyt eine 45 g Kaliumacetat in 100 ccm enthaltende Lsg. Als Gefäß wurde, ähnlich wie es bei Murrays Versuchen geschah, ein zylindrisches Glasrohr benutzt, welches oben zu einem engen Ansatzrohr ausgezogen und mit einem Gasableitungsrohr verschmolzen war. Von unten war das Glasrohr durch einen Gummistopfen geschlossen,

1) Kolbe, Lieb. Ann. **69.** 279; Kolbe und Kämpf, J. pr. Chem. **4.** 46; Murray, J. Chem. Soc. **61.** 10 (1892); Petersen, Z. phys. Chem. **33.** 108; Bourgoin, C. r. **65.** 998; H. Hofer u. M. Moest, Lieb. Ann. **323.** 304 (1902).

2) Z. Elch. **10.** 729 bis 736 (1904).

welcher die senkrecht und parallel zueinander angeordneten beiden rechteckigen Elektrodenbleche trug. Außerdem war der Stopfen mit einem Glasrohr durchsetzt, welches mit der den Elektrolyten enthaltenden Vorratsflasche verbunden war und so dessen Überführung in das Elektrolysiergefäß vermittelte. Letzteres wurde fast vollständig mit Lösung gefüllt, wozu jedesmal 55 ccm erforderlich waren. Der Grund für diese Arbeitsweise liegt darin, daß durch die anodischen Vorgänge Kohlensäure entsteht und mit dem kathodischen Alkali Bikarbonat bildet.

Um nun die Produkte der Elektrolyse auch möglichst ohne dieses Salz untersuchen zu können, sollte sobald wie möglich nach Beginn des Stromdurchganges das vom Strom entwickelte Gas zur Untersuchung gelangen, ohne daß größere Mengen Luft aus der Zelle verdrängt zu werden brauchen. Dem entsprach der beschriebene App.

Hinter der Elektrolysierzelle wurde ein Knallgas-Coulometer (Platin in Natronlauge) geschaltet, dessen Gasentw. zu bestimmten Zeiten mit den von der Zelle gelieferten Gasen verglichen wurde. Die letzteren bestanden aus Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Äthan. Nachdem Kohlenoxyd, besonders in den an platinierten Anoden sich entwickelnden Gasen, mit allen seinen Reaktionen, zumal durch die spektroskopische Blutprobe, nachgewiesen war, schien auch die Möglichkeit vorhanden, daß etwa das Äthan nicht rein sei, sondern vielleicht Methan enthalte. Es wurden daher größere Mengen Äthan auch an platinierter Elektrode dargestellt, dadurch, daß das entwickelte Anodengas von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd befreit wurde. Zahlreiche Analysen durch Verpuffung aber ergaben auch für die so gewonnenen Gasproben nur, daß in ihnen reines Äthan vorlag.

Die Bestimmung der Verteilung der Stromarbeit auf die versch. an der Anode eintretenden Vorgänge ist nun sehr einfach. Der Vergleich der Sauerstoffmenge im Zellengase mit der gleichzeitig im Knallgas-Coulometer entwickelten gibt den zur Entw. gasförmigen Sauerstoffes verbrauchten Stromanteil, ferner der Vergleich der Hälfte der im Zellengas gefundenen Kohlenoxydmenge mit dem Coulometersauerstoff ungefähr die zur Kohlenoxydbildung verbrauchte Stromarbeit. Zieht man drittens von dem nach Absorption von CO_2, O_2 und CO verbleibenden Rest des Zellengases die aus dem Coulometer entwichene Wasserstoffmenge ab, so findet man das entstandene Äthan. Da 2 Volumen Äthan entstehen auf dieselbe Strommenge, wie 1 Volum Sauerstoff, so gibt das Verhältnis der Hälfte

des Äthanvolumens zum Coulometersauerstoff die auf Äthan- (und Kohlensäure-) Bildung entfallene Stromarbeit. Zieht man endlich die prozentisch berechneten Beträge der gedachten drei Stromarbeiten von 100 ab, so erhält man als Rest die Arbeit, welche zur Verbrennung von Essigsäure zu Kohlensäure diente und im folgenden kurz als Kohlensäurebildung bezeichnet ist.

Bei den Versucheu sollte tunlichst auch die Spannung berücksichtigt werden. Um aus der Klemmenspannung möglichst sicher vergleichende Schlüsse bezüglich des anodischen Spannungsabfalls machen zu können, wurde als Kathode platiniertes Platin angewandt und während jedes Versuches die Stromstärke und die Elektrolyttemperatur gut konst. gehalten. In Versuchsreihe I wurden zwei kleine, je 2,25 qcm große Elektroden einander gegenübergestellt. Diese Versuchsreihe erstreckte sich auf glattes und platiniertes Platin und Eisen. Da Iridium und Palladium nur als 12,5 qcm große Bleche zur Verfügung standen, wurden in Versuchsreihe II derartige Elektroden benutzt und auch hier zum Vergleich glattes Platin noch einmal untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Die Zeiten, während welcher Gasproben genommen wurden, und die während des Gasaufsammelns gemachten Voltmeterablesungen sind durch Klammern zusammengefaßt.

Versuchsreihe I.

(Elektroden je 2,25 qcm groß.)

Versuch 1. Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,4 Amp., $D_A = 0{,}18$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
1	3,50					
2	3,75	2,0	74	—	24	—
5	3,81					
15	4,50	—	—	—	—	—
30	4,32	1	76	—	23	—
35	4,32					
50	4,15	1	76,5	—	22,5	Die Spannung schwankt regelmäßi zwischen 4,1 u. 4,3 Volt hin und her.
55	4,10					
155	4,10	3,5	70	—	26,5	Die Voltmeterschwankungen haben aufgehört.
160	4,10					

Versuch 2. Anode: Glattes Platin.
Stromstärke: 0,2 Amp., $D_A = 0,09$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
2 5 10	3,60 3,66 —	—	61,5	—	38,5	—
105 110 115	3,70 3,75 3,80	2	59	—	39	Die Spannung schwankt regelmäßig zwischen 3,6 u. 3,8 Volt hin und her.
155 165	3,80 3,80	1	60	—	39	Die Spannungsschwankungen haben aufgehört.

Versuch 3. Anode: Platiniertes Platin, welches zuvor kathodisch polarisiert war.
Stromstärke: 0,4 Amp., $D_A = 0,18$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
1 2 5	3,02 3,15 3,31	38,0	—	—	62	—
10	3,50	—	—	—	—	—
50 60	3,62 3,63	43,6	—	4,5	51,9	—
120 125 130	3,70 3,80 3,80	30,6	—	3,8	65,6	—
180 183 187 190	3,79 3,99 3,10 4,00	24,0	—	4,0	72	Die Spannung schwankt unregelmäßig hin und her.
191 200	3,90 4,25	21,0	—	4,2	74,8	Die Spannung schwankt regelmäßig zwischen 3,90 und 4,25 Volt auf und ab.
300 310	3,80 3,80	35,0	—	4,2	60,8	Die Spannungsschwankungen haben aufgehört.

Versuch 4. Anode: Platiniertes Platin, welches zuvor kathodisch polarisiert war. Stromstärke 0,2 Amp., $D_A = 0{,}09$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
1	2,70	—	—	—	—	—
2	2,71	—	—	—	—	—
5	2,79					
10	2,85	39,2	—	1	69,8	—
20	3,00					
35	3,05					
45	3,10	54	—	1	45	—
55	3,105					
105	3,195					
115	3,199	60	—	1	39	—
125	3,200					
155	3,21					
165	3,24	58	—	—	41	—
175	3,26					
300	3,30					
310	3,38	20,5	—	—	75,5	Die Spannung schwankt regelmäßig zwischen 3,2 u. 3,4 Volt.
320	3,28					
390	3,38					
400	3,28	45,4	—	—	49,6	Die Schwankungen der Spannung dauern noch an, sind aber schwächer.
410	3,40					
480	3,30					
490	3,30	44	—	—	52	Die Schwankungen haben seit 40 Min. aufgehört.
500	3,30					

Versuch 5. Anode: Platiniertes Platin, welches zuvor in Natronlauge anodisch polarisiert war. Stromstärke 0,4 Amp., $D_A = 0{,}18$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
10	2,90	—	—	—	—	—
30	4,00	6	16	—	78	
40	4,30					
41	4,1	2	31	—	67	Die Spannung schwankt bald mehr, bald weniger regelmäßig zwischen 4,0 und 4,3 Volt.
50	4,30					
60	4,12	2	22	1,5	74,5	
75	4,09					
95	4,00	2	9,5	2	86,5	Die Spannungsschwankungen haben aufgehört.
100	4,00					
130	4,00	2	7	2	89	—
148	4,00					
180	4,00	2	8,5	2	87,5	—
195	3,99					

Versuch 6. Anode: Glattes Eisenblech. Stromstärke 0,4 Amp., D_A=0,18 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entw. in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.	Bemerkungen
1	3,09	80,5	—	—	19,5	Der Elektrolyt nimmt, obgleich er von Anfang an ganz schwach alkalisch ist, kleine Mengen von Eisen auf, welche sich als Eisenoxyd zum Teil abscheiden.
2	3,095					
5	3,10					
10	3,10					
30	3,15	83,6	—	—	16,4	
40	3,12					
80	3,13	83,5	—	4(?)	12,5	
90	3,15					

Versuchsreihe II.

(Elektroden je 12,5 qcm groß.)

Versuch 7. Anode: Palladium. Stromstärke 0,9 Amp. D_A=0,072 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entwicklung in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.
1	3,75	58	—	5	37
2	3,80				
5	3,81				
20	3,80	70	—	2	28
25	3,78				
60	3,80	71	—	4	25
65	3,80				
100	3,80	71	—	4	25
105	3,80				

Während der Elektrolyse löst sich das Palladium ein wenig auf und färbt die Lsg. schwach gelb.

Versuch 8. Anode: Iridium. Stromstärke 0,9 Amp., D_A = 0,072 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Anodische Stromarbeit zur O_2-Entwicklung in Proz.	zur C_2H_6-Bildung in Proz.	zur CO-Bildung in Proz.	zur CO_2-Bildung in Proz.
1	4,20	—	71,5	2	26,5
2	4,30				
5	4,40				
15	4,55	—	74,3	1	24,7
20	4,60				
21	4,80	—	71,0	1	28,0
25	4,88				
30	5,00	—	67,0	1	32,0
35	5,10				
60	9,40	—	59,4	—	40,6
65	5,50				

Von der 20. Minute an zeigte die Spannung hin- und herschwankende Werte.

Versuch 9 und 10. Anode: Iridium. | Versuch 10 und 11. Anode: Glattes Platin.

Die Entw. von Sauerstoff und Kohlenoxyd findet nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Der Verlauf der Elektrolyse soll nur durch die Klemmenspannung und die auf Äthanbildung proz. entfallende Stromarbeit beschrieben werden.

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Proz. Stromarbeit zur Äthanbildung	Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Proz. Stromarbeit zur Äthanbildung
Stromstärke 0,20 Amp., $D_A = 0,016$ Amp./qcm.					
2	3,05	72	2	3,10	78
25	3,30		5	3,12	
			10	3,28	
			20	3,50	79
			30	3,51	
Stromstärke 0,06 Amp., $D_A = 0,0048$ Amp./qcm.					
5	2,92	63	2	3,00	47
30	3,05		20	3,08	
			30	3,08	

An Anoden aus Fe und Pd überwiegt sehr stark die O-Entw., während die Oxydation zu CO_2 zurücktritt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß an beiden Elektrodenarten das zur Sauerstoffentw. aus Acetatlsg. erforderliche Potential besonders tief liegt. Versuch 6 zeigt auch für Eisenanoden die niedrigste Klemmenspannung bei $D_A = 0,18$ Amp./qcm. Die Spannung in Versuch 7 an Palladium ist damit nicht vergleichbar, weil die Stromstärke eine andere ist. Bei ganz gleicher Versuchsanordnung aber zeigen gleich große Anoden aus Eisen und Palladium sehr nahe dieselbe Klemmenspannung, welche erheblich unter der für platiniertes Platin liegt. Zugleich zeigen beide Elektroden bei der Acetatelektrolyse die Eigenheit, nicht vollkommen unlösliche Anoden zu sein, sondern in sehr kleinen Mengen auch Ionen in den Elektrolyten zu entsenden. Als die Palladiumelektrode zwischen beiden Kathoden benutzt wurde, also 25 qcm wirksame Oberfläche zeigte, verlor sie bei 1,9 Amp. und 16° in 6 Stunden 0,05 g an Gewicht.

Höher als am Eisen und Palladium liegt das Anodenpotential bei der unter Sauerstoffentw. verlaufenden Elektrolyse an platinierter

Anode. Versuche 3 und 4 zeigen, daß mit zunehmender Stromdichte die Sauerstoffentw. zurückgeht und die Oxydationswirkung zunimmt, die letztere erfordert also ein höheres Anodenpotential, als das zur ersteren notwendige Mindestpotential. Erteilt man nun einer platinierten Anode durch Vorpolarisierung bei starker Sauerstoffentw. ein besonders hohes Potential[1], so tritt an ihr, wenn sie dann in Acetatlsg. benutzt wird, nur sehr geringe Sauerstoffentw. auf, die Oxydationswirkung wird besonders stark, daneben aber tritt schon in geringem Maße Äthanbildung auf.

Hieraus folgt, daß unter den drei anodischen Hauptvorgängen bei der Acetatelektrolyse die Äthanbildung das höchste Anodenpotential erfordert. An glatten Platinanoden, an welchen auch ohne Sauerstoffentw. das Anodenpotential noch höher liegt als an vorpolarisierter platinierter Anode, überwiegt daher die Äthanbildung die Verbrennung des Essigsäurerestes um so mehr, je höher die Stromdichte liegt. Iridium verhält sich in dieser Hinsicht wie Platin. Ob außer der auf der Potentialsteigerung beruhenden Wirkung hier auch noch katalytische Wirkungen der einzelnen Metalle wirksam sind, muß zunächst dahingestellt bleiben.

In der Hauptsache betätigt sich, wie man sieht, die Wirkung der Anodenmetalle in dem Sinne, wie man es nach den an ihnen in sauerstoffentwickelnden Elektrolyten hervortretenden Anodenpotentialen erwarten sollte. Das zur Äthanbildung erforderliche Anodenpotential liegt, da die gleichzeitige Sauerstoffentw. nur sehr gering ist, noch unter dem, welches an Iridium zu lebhafterem Entweichen von Sauerstoff notwendig wäre. Da dieser Wert, wie in unserer vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde, noch erheblich unter dem analogen, für glattes Platin gültigen Werte liegt, so wird das Potential zur Äthanbildung erst recht unter dem zur Sauerstoffentw. an glattem Platin liegen, während es, wie gesagt, sehr erheblich höher ist als das z. B. am Eisen hervortretende Mindestpotential der Sauerstoffentw.

Die Möglichkeit der anodischen Äthanbildung bei der Acetatelektrolyse beruht also auf ähnlichen Gründen, wie z. B. die elektrolytische Reduzierbarkeit von Ketoverbb. und ähnlichen Körpern an Blei- oder Quecksilberkathoden.

Vermindert sich die Konz. des Acetats immer stärker, so fehlt es an der Anode an Material für die Äthanbildung; dann muß an glatter Platinanode schließlich das Potential so hoch steigen, daß hier reichlich Sauerstoffentw. erfolgt. Nach **Murray** tritt dies aber

1) Vgl. A. **Frießner**, Z. Elch. **10**. 270ff.

erst für sehr kleine Acetatkonzz. ein. Andererseits nimmt, zumal in der Nähe des Siedepunktes des Wassers, das zur Sauerstoffentw. an glattem Platin erforderliche Potential stark ab. Dadurch kann es kommen, daß dieses Potential dem zur Äthanbildung erforderlichen so nahe kommt, daß Sauerstoffentw. in erheblichem Maße an Stelle der Äthanbildung tritt, wie Murray gegen 90° beobachtet hat.

Für die Beurteilung der Größe der Entfernung der den einzelnen Vorgängen entsprechenden Anodenpotentiale sind die in obigen Versuchen gefundenen Werte der Klemmenspannung nur mit Vorsicht zu verwerten. Die dabei meist beobachteten regelmäßigen Schwankungen der Spannung deuten auf das Vorhandensein von Übergangswidd. an der Anode hin, welche von Zeit zu Zeit eine Verminderung oder Beseitigung erfahren. Ähnliche periodische Spannungsschwankungen sind ja bei Auftreten von Übergangswidd. an Anode oder Kathode öfter beobachtet. Bei der Elektrolyse des Acetats kann an der Anode ein Übergangswid. durch eine Schicht der schlecht leitenden Essigsäure (vielleicht auch von Essigsäureanhydrid oder Acetylsuperoxyd) veranlaßt sein.

Verfolgt man eine Elektrolyse von Kaliumacetat etwa mit glatter Platin- oder Iridiumanode, so steigt anfangs die Spannung sehr erheblich und kann Werte erreichen, welche 1,5 bis 2 Volt über den unter gleichen Bedingungen an Eisen beobachteten liegen, also viel größer sind, als z. B. der Unterschied 0,9 Volt des Anodenpotentials während der Sauerstoffentw. aus Kalilauge an Eisen und Platin. Nach einiger Zeit beginnen dann regelmäßige Schwankungen aufzutreten, welche um so größere Intervalle umfassen, je höher die Stromdichte ist. Überläßt man nun die Elektrolyse in ihrem weiteren Verlaufe sich selbst, so hören die Schwankungen allmählich auf, und die Klemmenspannung nimmt einen für längere Zeit unveränderlichen Wert an, welcher oft dem während der Schwankungen erreichten tieferen Werte entspricht. Die Periode der Spannungsschwankungen ist also eine vorübergehende Erscheinung. Sie tritt an platiniertem, wie an glattem Platin und an Iridium ein, vielleicht auch, allerdings höchstens in sehr geringem Maße, am Eisen, ist also wohl nicht vom Elektrodenmaterial, sondern von Änderungen im Elektrolyten abhängig. In dieser Hinsicht kommt die allmähliche Anreicherung von Bikarbonat in der Lsg. in Betracht. Daß sie für die Schwankungen und natürlich auch für die Einstellung der späteren Spannung verantwortlich ist, zeigt die Tatsache, daß ein Zusatz von etwas Essigsäure zum Elektrolyten stets die eingetretenen Schwankungen beseitigt und die Klemmenspannung erhöht.

Die während der Elektrolyse eingetretenen Spannungsschwankungen zeigen sich an der Elektrode oder in der Lsg. von keinen dem Auge unmittelbar wahrnehmbaren Erscheinungen begleitet; man ist also zu ihrer Deutung lediglich auf Vermutungen angewiesen.

Um den Einfluß der Alkalität auf die Acetatelektrolyse ersehen zu können, darf man die Elektrolyse nur kurze Zeit fortsetzen; denn die an der Anode freiwerdende CO_2 vermindert fortwährend die Alkalität, also die OH-Ionenkonz. Es wurde die Anordnung der Versuchsreihe I benutzt. Mit dem Gasaufsammeln wurde begonnen, sobald, entsprechend den Angaben von Vorversuchen, die Luft aus dem Gasableitungsrohr durch die Zellengase verdrängt war, d. h. nach 1 bis 2 Minuten. Die Elektrolyse wurde beendet, sobald eine zur Analyse geeignete Gasmenge erhalten war, was stets der Fall war, wenn gleichzeitig etwa 30 ccm Knallgas aus dem Knallgas-Coulometer entwichen waren. Um stets vergleichbare Elektrodenzustände zu haben, wurde die glatte Platinanode vor jedem Versuche ausgeglüht, die platinierte entweder kurze Zeit kathodisch oder über Nacht anodisch in Kalilauge polarisiert. Als Kathode diente stets platiniertes Platin. Die Stromstärke betrug durchweg 0,4 Amp., D_A also 0,18 Amp./qcm. Der Elektrolyt enthielt stets 45 g Kaliumacetat in 100 ccm.

Die Versuchsergebnisse sind in folgendem angegeben. Da die entstehende Menge Kohlenoxyd stets nur gering ist, wurde der zur Bildung dieses Gases erforderliche Stromanteil nicht besonders angegeben, sondern die auf CO- und CO_2-Bildung entfallende Stromarbeit als „zur Oxydation" verbraucht zusammenfassend bezeichnet. Die Werte der Klemmenspannung beziehen sich auf Anfang und Ende des Versuches. Um beurteilen zu können, welchen Anteil daran die auf Verschwinden von freiem Alkali beruhende Widerstandserhöhung der Lsg. hatte, wurde in der Reihe mit den platinierten Elektroden jedesmal vor und nach dem Versuch der Elektrolytwid. bestimmt und die Änderung von J. W. während des Versuches daraus ermittelt; unter *d* (J. W.) findet sich dieser Betrag in der folgenden Übersicht (S. 746); für den gleichen Elektrolyten darf er annähernd auch auf den entsprechenden Versuch mit glatter Anode übertragen werden.

Diese Versuche bestätigen die bekannte, oben schon erwähnte Erfahrung, daß ein Gehalt des Elektrolyten an freiem Alkali der Äthanbildung schädlich ist. Sie zeigen, wie rasch an glattem Platin oder an anodisch vorpolarisiertem, platiniertem Platin mit zunehmen-

Versuchsreihe III.

Versuch Nr.	Alkalität der Lsg. in Äquivalenten auf 1 l	Klemmenspannung in Volt	ε (J. W.) in Volt	Proz. der anodischen Stromarbeit zur O_2-Entw.	zur C_2H_6-Bildung	zur Oxydation
		a) Anode: Glattes Platin.				
12	0,32	3,70—3,84	—	3 (?)	53	44
13	0,51	3,70—3,80	—	0	32,7	67,3
14	0,54	3,10—3,15	—	54,6	0	45,4
15	0,64	3,20—3,35	—	53,8	0	46,2
16	0,84	3,10—3,25	—	49,0	0	51,0
17	1,66	3,10—3,20	—	41,7	0	58,3
		b) Anode: Platiniertes Platin, vorher kathodisch polarisiert:				
18	0,0	3,10—3,35	0,1	45,4	0	54,6
19	0,31	2,85—3,32	0,05	50,9	0	49.1
20	0,74	2,20—2,45	0,05	66,0	0	34,0
21	0,83	2,20—2,45	0,02	70,0	0	30,0
22	1,13	2,20—2,38	0,01	74,3	0	25,7
23	2,7	2,15—2,27	0,015	76,5	0	23,5
24	4,0	2,20—2,30	0,02	81,9	0	18,1
		c) Anode: Platiniertes Platin, vorher stark anodisch polarisiert.				
25	0,40	{3,10 bald 3,30 / 3,30 bis 3,40}	—	61,4	0	38,6
		bald steigt die Spannung auf 3,65—3,70	—	6	23	71
26	0,76	3,12—3,13	—	56	0	44

der Alkalität die Äthanbildung völlig aufhört. An ihre Stelle nimmt mit zunehmender Alkalität die Sauerstoffentw. zu, dort ab. Nach den oben gegebenen Überlegungen ist eine Erhöhung der Stauerstoffentw. mit steigender Alkalität zu erwarten, weil, wenn diese größer wird, das Anodenpotential abnimmt.

Das umgekehrte Verhalten an glattem Platin kann seine Deutung erhalten durch die Annahme, daß es wesentlich die Anionen $C_2H_3O_2'$ sind, welche vom Elektrolytsauerstoff verbrannt werden, eine Annahme, welche sehr gestützt wird durch die Beobachtung von Murray, daß ein 10% Essigsäure und 10% Schwefelsäure enthaltender Elektrolyt fast gar keine Verbrennung der Essigsäure erkennen läßt. In diesem Falle herrscht ein verhältnismäßig hohes Potential an der Anode, der Elektrolyt enthält aber nur sehr wenig $C_2H_3O_2$-Ionen. Da auch in schwach alkalischem Elektrolyten unmittelbar um die Anode freie Säure besteht und erst mit steigender Alkalität langsam verschwindet, so würde, wenn nur die $C_2H_3O_2'$ anodisch

verbrannt werden, eine größere Alkalität diesem Vorgange günstig sein. Dieser Einfluß und derjenige der Potentialverminderung mit steigender Alkalität wirken also einander entgegen. In dem geringen Lsg-vol., welches unmittelbar an eine Anode aus glattem Platin angrenzt, wird die freie Essigsäure erst bei viel höherem Alkaligehalt des Elektrolyten verschwinden, als in dem viel größeren Lsg-vol., auf welches sich die Anodenvorgänge an platinierter Anode erstrecken. Daher wird dort der die Verbrennung begünstigende Einfluß der Alkalität erst in stärker alkalischer Lsg. hervortreten.

Die vorliegende Untersuchung gibt keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob die Äthanbildung auf die Entladung von $CH_3 \cdot COO'$ Ionen:

$$2\,CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2$$

oder auf der elektrolytischen Oxydation freier Essigsäure[1] beruht:

$$2\,CH_3 \cdot COOH + O = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Jedoch erscheint die erste Auffassung nach unseren derzeitigen Kenntnissen über die Elektrolyse von Fettsäuren als die zweckmäßigere.

Gegen einige Folgerungen der Arbeit von F. Foerster und A. Piguet erheben H. Hofer und M. Moest[2] Einwände, weil die Bildung von Methylalkohol bei der Elektrolyse von Kaliumacetat keine Berücksichtigung gefunden hat:

$$CH_3 \cdot COO' + OH' + 2 \oplus = CH_3OH + CO_2.$$

In der Tat dürfte die Bildung von Kohlenoxyd nicht im Sinne von Foerster und Piguet nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot COOH + 2\,O = 2\,CO + 2\,H_2O,$$

sondern im Sinne von Hofer und Moest nach den Gleichungen

$$CH_3OH + O = CH_2O + H_2O,$$
$$CH_2O + O = CO + H_2O$$

erfolgen. Im übrigen aber ändert dieser Umstand nichts Wesentliches an den mitgeteilten tatsächlichen Ergebnissen und den daran geknüpften Schlußfolgerungen, wie F. Foerster und A. Piguet[3] ausdrücklich dartun.

G. Antonoff[4] hat eine Lsg. von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure elektrolysiert und dabei die nämlichen Produkte erhalten wie aus wäss. Lsg.; die Voll. der aufgefangenen Gase stimmen aber nicht mit der Berechnung überein, weil $CH_3 \cdot CH_3$ und CO_2 sich in Eisessig viel leichter lösen, als in Wasser, wodurch eine starke Diffusion veranlaßt wird.

---

1) Jahn, Wied. Ann. **37**. 421.
2) Z. Elch. **10**. 833 (1904).
3) Z. Elch. **10**. 924.
4) Z. angew. Chem. **1904**. 423, Ref.

Nach Versuchen von L. Vanzetti[1] liefert glutarsaures K in 20proz. wäss. Lsg. innerhalb + 5° und — 5° zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert kein Trimethylen

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \end{array},$$

sondern ausschließlich Propylen, welches in Form von Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ identifiziert wurde.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COO \\ | \\ CH \cdot COO \\ | \\ CH_3 \end{array} = 2CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

E. Berl bringt Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.[2] Die Schwierigkeit, Salze org. Säuren unzersetzt geschmolzen zu erhalten, erwies sich als unüberwindlich; selbst die besonders beständigen essigsauren Alkalien zersetzen sich dabei unter geringer Acetonentw. Der bekannte Kunstgriff, niedriger schmelzende Gemische von Salzen zu verwenden, bleibt unbenutzbar, weil solche Gemische noch schlechter leiten, als die einfachen Salze. So schmilzt K-Acetat bei 292°, Na-Acetat bei 314°, im Gemisch aus 7 g-Mol. K- und 3 g-Mol. Na-Acetat bei 225°; wegen der schlechten Leitf. dieser Mischung wurde aber doch für die Versuche meist das reine K-Salz benutzt. Die zwischen Pt-Elektroden ausgeführten Elektrolysen bestätigten den Befund von Lassar-Cohn[3], wonach an der Kathode Methan und H_2, an der Anode CO_2 entsteht. Dieser sonderbare Verlauf der Elektrolyse erklärt sich, wie besondere Versuche zeigen, durch die Einwirkung des kathodisch abgeschiedenen Kaliums auf das geschmolzene K-Acetat.

Propionsaures K konnte wegen tiefgreifender Zers. des geschmolzenen Salzes überhaupt nicht elektrolysiert werden, lieferte aber bei der Behandlung mit K das dem Kohlenwasserstoffrest der Säure entsprechende Paraffin, Äthan, gerade wie das K-Acetat Methan.

Dieselbe Umsetzung wurde auch für einige aromatische Säuren nachgewiesen. Nach den Beobachtungen von Schall und Klein[4] entsteht bei der Elektrolyse von geschmolzenem o-nitrobenzoesaurem K Nitrobenzol; dieses ist nicht als direktes Erzeugnis der Elektrolyse aufzufassen, sondern als Produkt der Einwirkung von kathodisch

1) Atti R. Acc. d. Linc. 13. II, 112 (1904).
2) Ber. 37. 325 bis 331 (1904).
3) Ann. 251. 357.
4) Z. Elch. 5. 256 (1898).

geliefertem K auf die Schmelze. Denn sowohl o-, als m-nitrobenzoesaures K liefert, mit K geschmolzen, Nitrobenzol. In gleicher Weise gibt geschmolzene Benzoesäure mit K Benzol, und die Bildung von Diphenyl bei der Elektrolyse einer Lsg. von Na-Benzoat in geschmolzener Benzoesäure, welche Schall[1] nachgewiesen hat, dürfte auf einer pyrogenen Bildung von Diphenyl aus Benzol durch die Stromwärme beruhen.

A. Brochet und J. Petit berichten über die Elektrolyse organischer Säure mit Wechselstrom.[2] Aus den Versuchen, die sich auf Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure erstrecken, läßt sich entnehmen, daß die Zers. in anderer Weise erfolgt als durch Gleichstrom, obwohl die Elektrolyse org. Säuren irreversibel vor sich geht. Man könnte beispielsweise aus Essigsäure die Bildung von H_2, CO_2 und $CH_3 \cdot CH_3$ an beiden Elektroden erwarten; tatsächlich erhält man aber nur eine schwache, allmählich ganz verschwindende Knallgasentw. Bei der Elektrolyse der Ameisensäure bedecken sich beide Elektroden mit einer lose aufliegenden Schicht von Kohle. Im übrigen liefern Ameisensäure und Oxalsäure die nämlichen Produkte wie bei der Elektrolyse durch Gleichstrom, nämlich H_2 und CO_2; das kann bei diesen Anfangsgliedern der einbasischen und zweibasischen Säuren der Fettreihe nicht auffallen und gestattet keinesfalls irgendwelche allgemeinen Schlüsse.

M. Lilienfeld beschreibt in D.R.-Pat. Nr. 147943 (1902) ein Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Aminokohlenwasserstoffen durch Elektrolyse von Lösungen der Kupfersalze von Nitro- und Aminokarbonsäuren. Als Beispiele sind erwähnt: Äthylendiamin

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

aus Glykokollkupfer

$$(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2 Cu,$$

p-Dinitrodiphenyl

$$4,4 — NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

aus p-nitrobenzoesaurem Cu

$$(1,4 — NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 Cu,$$

Benzidin

$$4,4 — NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

aus p-aminobenzoesaurem Cu

$$(1,4 — NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 Cu.$$

Die beiden letzten Beispiele widersprechen allen bisherigen Erfahrungen, und das Mißtrauen gegen die Angaben der Patentschrift

---

1) Z. Elch. **6**. 102. 2) C. r. **140**. 442 (1905).

wird noch dadurch verstärkt, daß sich darin ausdrücklich die falsche Behauptung findet, die Kupfersalze hätten eine größere Leitf. als die bisher gewöhnlich angewendeten Alkalisalze, weshalb man für ihre Elektrolyse mit geringerer Spannung auskomme.

Bei der Elektrolyse von Säuren und Salzen zwischen Elektroden aus Calciumkarbid entstehen vielerlei Kohlenstoffverbb. Nach den Angaben des Am. Pat. Nr. 757036 von J. J. Griffin treten beispielsweise bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an der Kathode Äthylen $CH_2 = CH_2$ und Äthan $CH_3 \cdot CH_3$, an der Anode Glyoxal $CHO - CHO$ und Oxalsäure $COOH - COOH$ auf, bei Salpetersäure an der Anode Cyanwasserstoff und andere org. Stickstoffverbb. Die Benutzung dieser Bildungsweise als technische Darstmethode ist Gegenstand des Patentes.

E. Goecke[1] hat eine Lsg. von 10 g Tetraäthylammoniumjodid in 100 ccm Wasser zwischen zwei Platinelektroden (Anode 4 bis 5 qcm, Kathode 1 bis 1,5 qcm einseitige Oberfläche), ohne Diaphragma, bei gewöhnlicher Temp. der Elektrolyse (Stromstärke 0,5 Amp.) unterworfen. Anode und Boden des Gefäßes bedecken sich alsbald mit einem rotbraunen Niederschlag. Gleichzeitig bemerkt man die Bildung eines gelben Körpers, der sich durch den Geruch sogleich als Jodoform zu erkennen gibt, in geringer Menge. Durch Erhöhung der Stromstärke und Temp. wird die Jodoformausbeute gesteigert. Wenn man nach zweistündiger Elektrolyse das Jodoform durch Ausäthern entfernt und den braunen Niederschlag durch Umkristallisieren aus Aceton reinigt, so erhält man glänzende, violettbraune Kristalle, die bei 138° zusammensintern und bei 143° schmelzen; sie erweisen sich als das schon lange bekannte Tetraäthylammoniumtrijodid $(C_2H_5)_4NJ \cdot J_2$, welches durch Einwirkung von Jod auf eine wäss. Lsg. von Tetraäthylammoniumjodid entsteht. Das Jodoform verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Jod auf durch Oxydation zerstörte Anteile des Ausgangsmaterials. 10 g Tetraäthylammoniumjodid gaben bei der Elektrolyse etwa 3,5 bis 4 g Trijodid, 5,5 bis 6 g konnten wiedergewonnen werden.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Im Bericht des vorigen Jahres (1903) war darauf hingewiesen, daß auf dem Gebiete der **elektrochemischen Reduktionsverfahren** die Fortschritte wenig auffällig seien, weil mühsame experimentelle Kleinarbeit die Forscher und Techniker in Anspruch nähme. Während

---

1) Z. Elch. 10. 249 (1904).

des Jahres 1904 hat sich an dieser Sachlage nichts geändert; doch hat es den Anschein, als ob der Boden bald ausreichend bearbeitet sei, um wieder einen größeren Schritt vorwärts zu gestatten.

A. Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern.

Das weitläufige Tatsachenmaterial über die elektrochem. Reduktion von Nitrokörpern hat schon wiederholt Veranlassung gegeben, übersichtliche Zusammenstellungen zu verfassen. Eine recht vollständige Monographie über diesen Gegenstand liegt jetzt vor in dem kleinen Buche von Joh. Möller: Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung.[1]

Mit der schon oft und vielseitig behandelten Frage der Bedeutung des Kathodenmaterials befaßt sich eine Untersuchung von W. Löb und R. W. Moore: Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols.[2] Zunächst werden die bisher veröffentlichten Ansichten über die Wirkungsweise des Kathodenmetalles ausführlich besprochen und für unzutreffend erklärt. Bei allen Versuchen dient als Kathodenfl. eine Mischung aus 100 ccm 2proz. Natronlauge und 3 ccm Nitrobenzol, mit oder ohne Zusatz von Metalloxyden; Kathode ist ein Pt-Drahtnetz, entweder rein oder mit den zu untersuchenden Metallen galvanisch überzogen. Das Potential der Kathode wird stets konst. auf 1,8 Volt (gegen die Dezinormalelektrode gemessen) erhalten. Als Reduktionsprodukte treten immer nur zwei auf, Azoxybenzol und Anilin, die quantitativ bestimmt werden. Folgende Tabelle enthält die Ausbeute an Azoxybenzol und Anilin bei den versch. Metallen, resp. bei dem Zusatz des Metallhydroxyds zu der Lsg.

Nr.	Kathodenmetall, bezw. Zusatz	Azoxybenzol in Prozz.	Anilin in Prozz.
1	Platin	58,3	36,9
2	Kupfer	59,7	33,2
3	Kupfer und Kupferpulver	40,6	52,6
4	Zinn	62,6	28,0
5	Zinnhydroxyd	52,0	41,6
6	Zink	49,3	40,8
7	Zinkhydroxyd	59,4	30,1
8	Blei	60,4	30,0
9	Bleihydroxyd	64,7	23,4
10	Nickel	62,1	34,9

1) W. Knapp, Halle a. S. 1904. 2) Z. physik. Chem. 47. 418 bis 444 (1904).

Die Vff. kommen zu nachstehenden Sätzen. An unangreifbaren Kathoden, beispielsweise an Pt und Ni, scheiden sich die entladenen Kationen entweder mol. ab oder sie reduzieren den Depolarisator. Bei den angreifbaren Kathoden, z. B. bei Cu, Sn, Zn, Pb, teilen sich die Metallionen in die beiden Arbeiten im Verhältnis der Gschw. der beiden Rkk.

Bei gleichem Kathodenmaterial entstehen stets die gleichen Produkte in ähnlichen Ausbeuten, welches Elektrodenmaterial oder welcher Zusatz zu dem Elektrolyten auch gewählt wird. Es ist also das Kathodenpotential stets das Maß für die Reduktionsenergie.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch das m-Nitrotoluol ($C_6H_4(NO_2)CH_3$) und das p-Nitrotoluol ($C_6H_4(NO_2)CH_3$) untersucht.[1] Es entstanden Azoxytoluole, Azotoluole, Hydrazotoluole und Toluidine; Azoxy- und Azoverb. wurden nicht getrennt, sondern in Summe bestimmt, die Toluidine als solche gewogen, die Hydrazotoluole dagegen durch Säure umgelagert und dann das m-Hydrazotoluol als Sulfat des m-Tolidins ($CH_3(NH_2)C_6H_3{-}C_6H_3(NH_2)CH_3$), das p-Hydrazotoluol als Semidin ($CH_3C_6H_4{-}NH{-}C_6H_3(NH_2)CH_3$) zur Wägung gebracht.

	Zu reduzierende Substanzen 5 g							
	m-Nitrotoluol				p-Nitrotoluol			
Kathoden	Ni	Zn	Cu	Cu+Cu-Pulver	Ni	Zn	Cu	Cu+Cu-Pulver
Höchste beobachtete Stromausbeute in Prozz.	62,5	94,5	100	100	100	100	100	100
Die Stromausbeute betrug 100 % während Stunden	–	–	3 1/6	4	2 3/4	3 1/2	4	4 3/4
Von der während der ganzen Versuchsdauer entladenen Menge Wasserstoff wurden zur Reduktion verbraucht in Prozenten	36,86	46,25	54,3	61,87	46,92	56,25	64,33	71,23
Stromausbeuten in Gramm: Azoxytoluol	2,47	2,42	1,83	1,38	2,66	2,52	2,10	1,70
Stromausbeuten in Gramm: Azotoluole	–	–	–	–				
Stromausbeuten in Gramm: Tolidin bezw. Semidin	0,36	0,29	0,24	0,17	0,19	0,15	0,11	0,05
Stromausbeuten in Gramm: Toluidine	0,46	0,56	1,16	1,68	0,67	0,88	1,34	1,83

1) W. Löb und J. Schmitt, Z. Elch. **10.** 756 bis 764 (1904).

Die Ergebnisse werden durch vorstehende Tabelle veranschaulicht und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Kathodenmaterial beeinflußt maßgebend die Reduktionsenergie für beide Nitrotoluole, wie aus den Stromausbeuten und den erreichbaren Reduktionsphasen hervorgeht. Die schwächste Reduktion tritt an Nickelkathoden auf; Zink, Kupfer, Kupfer und Kupferpulver bewirken in dieser Reihenfolge eine Steigerung der Stromausbeute und der Ausbeute an dem Endprodukt der Reduktion, dem Amin.

2. Ein Einfluß der Stellung der Methylgruppe im Benzolkern tritt in der Weise in Erscheinung, daß das p-Nitrotoluol durchgängig leichter reduzierbar ist als das m-Nitrotoluol.

Einige Tabellen und Kurven mögen die Versuchsergebnisse im einzelnen veranschaulichen. Viele Versuche sind mit Unterbrechungen durchgeführt worden, weshalb die betreffenden Stromausbeutekurven aus mehreren Stücken bestehen; der mutmaßliche Verlauf der Kurve, falls keine Unterbrechung stattgefunden hätte, ist durch eine punktierte Linie angedeutet.

a) Reduktion von m-Nitrotoluol.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs in Kubikzentimetern	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs in Kubikzentimetern	Stromausbeute in Prozenten
0	12,4	62	8	2,25	11,25
$\frac{1}{4}$	9.25	46,25	$8\frac{1}{2}$	1,5	7,5
$\frac{1}{2}$	9,5	47,5	$8\frac{3}{4}$	1,25	6,25
1	10,5	52,5	9	2,5	12,5
$1\frac{1}{2}$	11,5	57,5	$9\frac{1}{2}$	1,5	7,5
2	12	60	10	1,5	7,5
$2\frac{1}{2}$	12	60	$10\frac{1}{2}$	1	5
3	12	60	11	1	5
$3\frac{1}{2}$	11,5	52,5	$11\frac{1}{2}$	0,5	2,5
4	9,5	47,5	12	0,5	2,5
$4\frac{1}{2}$	8,5	42,5	$12\frac{1}{2}$	0,75	3,75
5	8	40	13	1	5
$5\frac{1}{2}$	6,5	32,5	$13\frac{1}{2}$	1	5
6	6	30	14	1,75	8,75
$6\frac{1}{2}$	5	25	$14\frac{1}{2}$	0,9	4,5
7	4	20	15	0	0
$7\frac{1}{2}$	3	15			

1. Nickelkathode. 2. Zinkkathode.

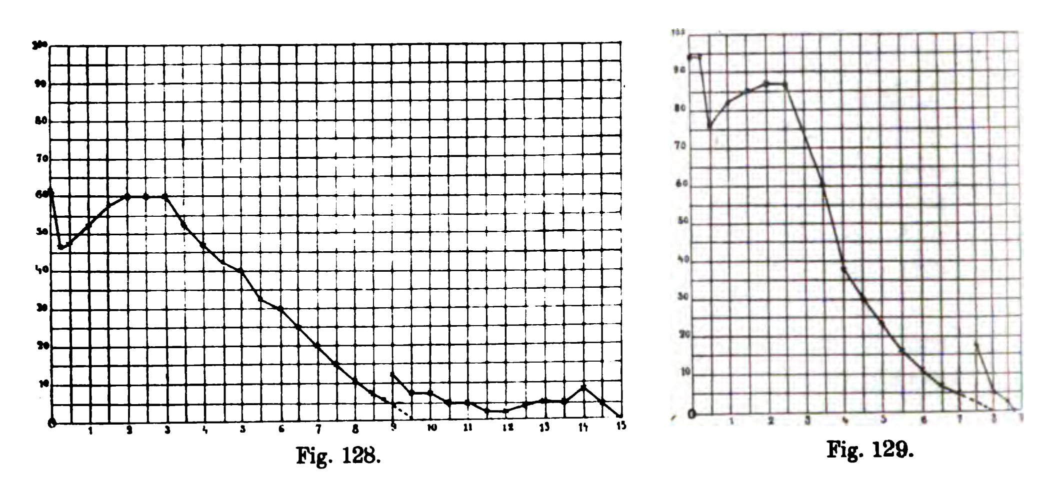


Fig. 128. Fig. 129.

3. Kupferkathode. 4. Kupferkathode und Kupferpulver.

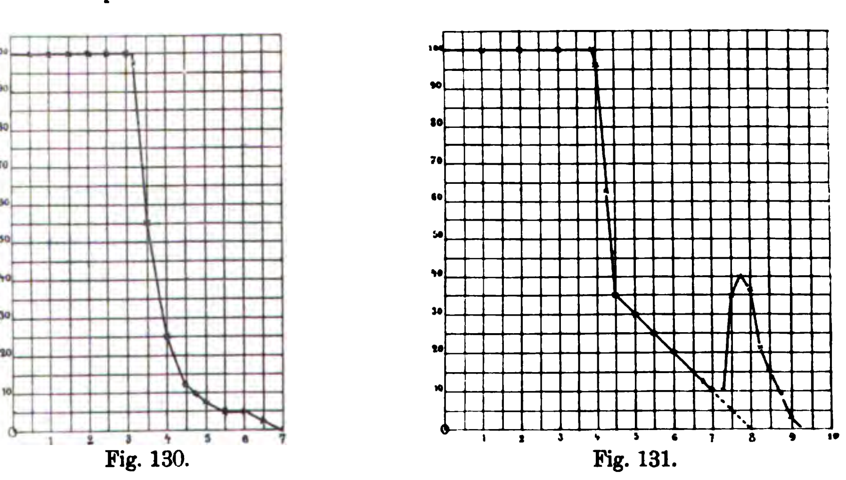


Fig. 130. Fig. 131.

Eine allgemeine Stufenfolge der Kathodenmaterialien für die Reduktionsenergie ist aus den angeführten Daten ersichtlich: Kupfer mit Kupferpulver, Kupfer, Zink, Nickel.

Die gleiche Reihenfolge gibt ein Blick auf die Stoffausbeuten:

Kathode	Ausbeute in Gramm an		
	m-Azoxytoluol	m-Tolidin	m-Toluidin
Nickel	2,47	0,36	0,46
Zink	2,42	0,29	0,56
Kupfer	1,83	0,24	1,16
Kupfer und Kupferpulver	1,38	0,17	1,68

b) Reduktion von p-Nitrotoluol.

1. Nickelkathode.

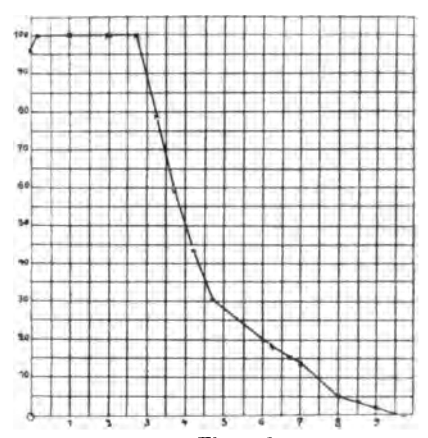


Fig. 132.

2. Zinkkathode.

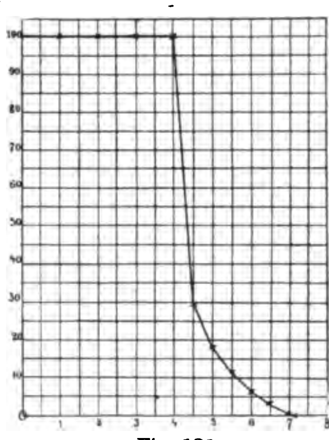


Fig. 133.

3. Kupferkathode.

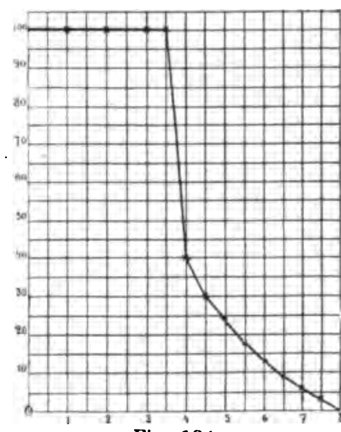


Fig. 134.

4. Kupferkathode und Kupferpulver.

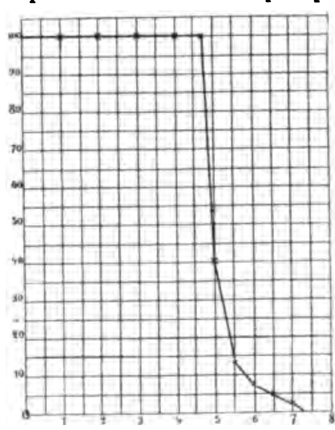


Fig. 135.

Eine Übersicht über die Stoffausbeute gibt die folgende Tabelle, wobei noch zu bemerken ist, daß dem Azokörper nur wenig Azoxyverb. beigemengt war.

Kathode	Ausbeute in Gramm an		
	p-Azoxy+Azotoluol	Semidin	p-Toluidin
Nickel	2,66	0,19	0,67
Zink	2,52	0,15	0,88
Kupfer	2,10	0,11	1,34
Kupfer und Kupferpulver	1,70	0,05	1,83

Bei Fortführung der Versuche zur Feststellung der Gesetzmäßigkeiten bei der elch. Reduktion aromatischer Nitrokörper in alkalischer Lsg. hat K. Elbs[1] Beobachtungen über stereochemische Hinderung gemacht, als er einige Nitrochinoline in den Kreis der Untersuchung zog. Dabei ergab sich, daß das ana-Nitro-o-Toluchinolin

NO_2 (Strukturformel: Chinolinring mit N, NO_2 und CH_3)

einerseits, das ana-Nitro-p-Toluchinolin

NO_2 (Strukturformel: Chinolinring mit N, NO_2 und CH_3)

und das ana-Nitro-m-Xylochinolin

NO_2 (Strukturformel: Chinolinring mit N, NO_2, CH_3 und CH_3)

andererseits sich durchaus verschieden verhalten; ana-Nitro-o-Toluchinolin liefert nämlich in guter Ausbeute Azoxy- und Azoderivate, ana-Nitro-p-Toluchinolin und ana-Nitro-m-Xylochinolin dagegen ausschließlich die entsprechenden Aminochinoline.

Vom Kathodenpotential ist dieser Verlauf der Reduktion unabhängig; ein Einfluß des Ring-Stickstoffatoms bleibt außer Betracht, weil seine Stellung in den drei Stoffen die nämliche ist — alle drei sind ana-Nitrochinoline.

Allgemein erhält man Azokörper bei der elch. Reduktion aromatischer Mononitrokörper an Nickelkathoden in alkalischer Lsg. Denn die direkten Reduktionsprodukte Nitrosoaryl und Arylhydroxylamin kondensieren sich in Ggw. von Alkali rasch zu Azoxyverbb.

$$Ar \cdot NHOH + Ar \cdot NO = H_2O + Ar \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{N - N} \cdot Ar,$$

wodurch der weitere Verlauf der Reduktion in der Azoreihe bleibt und der direkte Weg zur Bildung von Amin:

$$Ar \cdot NO_2 \rightarrow Ar \cdot NO \rightarrow Ar \cdot NHOH \rightarrow Ar \cdot NH_2$$

verschlossen wird.

Zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel haben sich bisher stets darauf zurückführen lassen, daß das Arylhydroxylamin oder das Nitrosoaryl oder beide Verbb. anderweitige, rasch verlaufende Umsetzungen erleiden, wodurch die Kondensation zur Azoxy-

1) Z. Elch. **10**. 579 bis 580 (1904).

verb. ausbleibt und die Reduktion zum Amin unbehindert weiter schreitet.

Dies gilt für alle o- und p-Nitroamine und für alle o- und p-Nitrophenole, deren Nitroso- und Hydroxylaminabkömmlinge sich augenblicklich in Chinonderivate umlagern, die zu Aminen reduziert werden.[1] Auf dem Verschwinden des Nitrosoaryls aus der Rk-masse beruht die Tatsache, daß eine Reihe von o-Nitroazoverbb. keine Polyazoverbb. liefern; sobald hier die Nitro- zur Nitrosogruppe, die Azo- zur Hydrazogruppe reduziert ist, tritt Kondensation zu Phentriazolen ein[2]:

$$C_6H_4\begin{cases}N=NC_6H_4OH\\NO_2\end{cases}\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH-NHC_6H_4OH\\NO\end{cases}$$

$$\longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>NC_6H_4OH.$$

Die Ursache für das anomale Verhalten einiger Nitrochinoline muß dagegen anderswo gesucht werden, und zwar in einer stereochemischen Hinderung, wie man aus Untersuchungen von E. Bamberger[3] ableiten kann. Bamberger hat nämlich gefunden, daß Nitrosoaryl mit Arylhydroxylamin sich nicht zur Azoxyverb. umsetzen kann, wenn die beiden o-Stellungen durch Seitenketten besetzt sind; beispielsweise reagiert Nitrosomesitylen nicht mit Mesitylhydroxylamin unter Bildung von Azoxymesitylen:

$$C_6H_2(CH_3)_3NO + C_6H_2(CH_3)_3NHOH$$

liefert nicht

$$(CH_3)_3C_6H_2-N\overset{O}{\frown}N-C_6H_2(CH_3)_3 + H_2O.$$

Nun liegt, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, die Sache beim ana-Nitro-p-Toluchinolin und ana-Nitro-m-Xylochinolin genau wie beim Nitromesitylen: alle drei Stoffe enthalten die Atomgruppierung:

$$C-C_6(NO_2)-C,$$

1) Elbs, Z. Elch. 7. 133 bis 138, 141 bis 146 (1900).

2) Elbs u. Keiper, J. pr. Chem. 67. 580 bis 584 (1903).

3) Bamberger, Ber. 33. 3623 (1900).

in allen können die durch Reduktion enstandenen Nitroso- und Hydroxylaminverbb. infolge sterischer Hinderung sich nicht zu Azoxyverbb. kondensieren und fallen deshalb der weiteren Reduktion zu Aminen anheim. Im ana-Nitro-o-Toluchinolin dagegen ist nur eine der beiden o-Stellungen zur Nitrogruppe besetzt, die Kondensation zwischen Nitroso- und Hydroxylaminverbb. ist also, wenn auch etwas gehemmt, doch nicht sterisch verhindert, und man erhält folglich normalerweise bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lsg. Azoderivate.

F. Fichter und A. Sulzberger erwähnen[1], daß p-Nitrobiphenyl $4 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4NO_2$ in alkoholischer Schwefelsäure gelöst, an Pt-, wie an Pb-Kathoden ziemlich leicht das Sulfat des p-Aminobiphenyls $4 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4NH_2$ liefert.

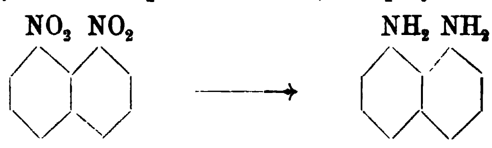
Bisher sind nur wenige aromatische Nitrokörper mit kondensierten Kernen der elch. Reduktion unterworfen worden. Nunmehr hat J. Möller[2] eine Reihe solcher Verbb. untersucht. Azokörper oder Hydroxylamin konnten in keinem Falle erhalten werden; ebensowenig gelang eine partielle Reduktion von Dinitroverbb. Auch eine Hydrierung durch Addition von H an den Kern erwies sich als undurchführbar, und vorhandene Karbonylgruppen beteiligten sich nicht an der Reduktion. Dagegen gelang es durchweg mit guter Ausbeute die Nitroverbb. in eisessig-schwefelsaurer Lsg. an Pb-Kathoden zu Aminen zu reduzieren. Diese Befunde stehen in bester Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen. Es wurden erhalten:

aus 1,5-Dinitronaphtalin 1,5-Naphtylendiamin

NO_2 → NH_2

NO_2 NH_2

aus 1,8-Dinitronaphtalin 1,8-Naphtylendiamin

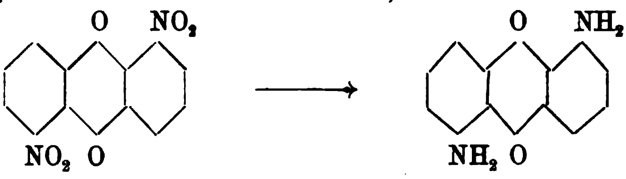


(ein Verfahren zur bequemen Darst. von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin durch Nitrierung von Naphtalin findet sich beschrieben)

1) Ber. 37. 881, Anm. (1904).

2) Elch. Z. 10. 199 bis 202, 222 bis 226 (1904).

aus 1,5-Dinitroanthrachinon 1,5-Diaminoanthrachinon



aus 2-Nitrophenanthrenchinon 2-Aminophenanthrenchinon

NO_2 ⟶ NH_2

O O   O O

schließlich aus 2,7-Dinitrophenanthrenchinon 2,7-Diaminophenanthrenchinon.

NO_2 — NO_2 ⟶ NH_2 — NH_2.

O O   O O

Nach dem nämlichen Verfahren, welches schon Th. Wohlfahrt[1] zur Darst. von Phenazon aus 2,2-Dinitrodiphenyl benutzt hat, haben F. Ullmann und P. Dieterle einige o-Dinitrodiphenylabkömmlinge zu Phenazonen elch. reduziert.[2] Voraussetzung für die Zweckmäßigkeit der Methode ist eine nicht allzu geringe Lsl. der Nitrokörper in der alkoholischen Kathodenfl.

Es finden sich beschrieben:

3,8-Dimethyldiphenazon aus 2,2-Dinitro-4,4-Ditolyl:

CH_3 (NO_2, NO_2) $CH_3 + 8H = 4H_2O + CH_3$ (N = N) CH_3;

aus Benzol schwefelgelbe, bei 188° schmelzende Kristalle.

3,8-Diaminodiphenazon

NH_2 (N = N) NH_2

aus 2,2-Dinitrobenzidin. Dunkelgelbe, bei 265° schmelzende Kristalle aus Xylol.

3,8-Tetramethyldiaminodiphenazon

$(CH_3)_2N$ (N = N) $N(CH_3)_2$

aus Dinitrotetramethyldiaminodiphenyl; die nämliche Substanz ent-

---

1) J. pr. Chem. 65. 295 (1902). 2) Ber. 37. 23 bis 36 (1904).

steht auch bei der elch. Reduktion von Tetramethyldiaminophenazonoxyd

O
/ \
N — N
/ \
$(CH_3)_2N\langle\ \rangle$ — $\langle\ \rangle N(CH_3)_2$.

Rote, bei 270° schmelzende Nadeln aus Xylol.

3,8-Tetraäthyldiaminodiphenazon

N = N
/ \
$(C_2H_5)_2NC_6H_3 - C_6H_3N(C_2H_5)_2$

aus Dinitrotetraäthyldiaminodiphenyl. Rote, bei 184° schmelzende Kristalle aus Benzol.

3,8-Diaminodimethoxydiphenazon

N = N
/ \
$NH_2\langle\ \rangle$ — $\langle\ \rangle NH_2$
CH_3O OCH_3

aus Dinitrodianisidin. Dunkelgelbe, bei 244° schmelzende Kristalle.

Die beiden Patente D. R.-Pat. Nr. 150800 (1901) und D. R.-Pat. Nr. 154086 (1903) von F. Darmstädter bringen Verbesserungen der bekannten Gattermannschen Methode zur elch. Darst. von p-Aminophenol aus Nitrobenzol:

$$C_6H_5NO_2 + 4H = C_6H_5NHOH \quad \ldots\ldots \quad (1)$$
$$C_6H_5NHOH = HOC_6H_4NH_2 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Die technische Verwendung dieses Verfahrens leidet an zwei Übelständen; einmal geht bis zu gewissem Betrage die Reduktion stets über das Phenylhydroxylamin hinaus zum Anilin, das an sich minderwertig und eine störende Verunreinigung des p-Aminophenols ist, und ferner sind unbequem große Mengen konz. Schwefelsäure nötig, um das Nitrobenzol in Lsg. zu halten. Dem ersten Übelstande hilft das D. R.-Pat. Nr. 150800 dadurch größtenteils ab, daß die metallischen Kathoden durch solche aus Kohle ersetzt werden. Diese verwandeln über 80 % des Nitrobenzols in Aminophenol, während die Ausbeute an Cu-Kathoden nur 40 %, an Sn-Kathoden nur 30 % beträgt. Noch weiter zurückgedrängt wird die Bildung von Anilin nach den Angaben des D. R.-Pat. Nr. 154086 durch Unterbrechung der Stromzufuhr lange bevor aller Nitrokörper reduziert ist. Zugleich wird der zweite Übelstand in der Weise beseitigt, daß nicht eine Lsg. von Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure, sondern

eine lebhaft bewegte Suspension desselben in verd. Säure Verwendung findet. Obgleich in solch verd. Säure die Umlagerung des Hydroxylamins zum Aminophenol langsamer erfolgt als in konz., tritt bei kräftiger Rührung doch keine beträchtliche Reduktion zu Anilin ein, weil stets reichlich Nitrobenzol an die Kathode getrieben und dort leichter als das Hydroxylamin reduziert wird.

Nach diesem verbesserten Verfahren sollen analog aus o-Nitrotoluol p-Amino-m-Kresol

$$C_6H_4(CH_3)NO_2 \longrightarrow HO\,C_6H_3(CH_3)NH_2,$$

aus m-Nitrobenzoësäure 5-Aminosalicylsäure

$$C_6H_4(NO_2)COOH \longrightarrow HO\,C_6H_3(NH_2)COOH$$

und ähnliche Stoffe dargestellt werden.

Über die elch. Darst. von Salzen des 3-wertigen Titans aus solchen des 4-wertigen und über die Verwendung der kräftigen Reduktionswirkung dieser Salze zu wissenschaftlichen und technischen Zwecken liegen schon zahlreiche Veröffentlichungen vor.[1] Die Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning besitzen bereits ein Am. Pat. Nr. 742797 und haben jetzt auch ein Engl. Pat. Nr. 15700 (1903) entnommen, welches die Benutzung von Titanverbb. als Reduktionsüberträger schützt. Nitrokörper werden an der Kathode glatt zu Aminen reduziert, wenn man dem sauren Elektrolyten Titanverbb. zusetzt; auch Karbonylverbb., wie Ketone, Diketone und Chinone, werden unter diesen Umständen leicht reduziert. Bei Verwendung von Titansulfat ist ein Diaphragma meist entbehrlich, nicht aber bei Titanchlorid.

B. Elektrolytische Reduktion von Karbonylverbindungen.

Mit der Reduktion von Säuren und Säureestern befassen sich drei Untersuchungen; zwei davon benutzen in bekannter Weise Kathoden aus Hg oder präpariertem Pb in verdünnter wäss. oder alkoholischer Schwefelsäure und ergänzen sich in erwünschter Weise.

J. Tafel und G. Friedrichs beschreiben[2] die Reduktion von Oxalsäure und von Benzoësäureester. Bisher ist bei der elch. Reduktion von Oxalsäure nur die Bildung von Glykolsäure beobachtet worden:

1) Dieses Jahrb. 1903, 611. 2) Ber. 37. 3187 bis 3191 (1904).

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 4H = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$[1]

An einer Hg-Kathode erhält man jedoch, wenn man den Strom nach Aufnahme der berechneten Menge H unterbricht, Glyoxylsäure mit einer Ausbeute von nahezu 90 %:

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{array} \\ | \\ COOH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH. \end{array} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Diese Bildungsweise findet bereits technische Verwendung, wie Tafel bemerkt und wie eine Mitteilung von H. Meyer[2] bestätigt. Danach wird Glyoxylsäure sowie einige ihrer Abkömmlinge schon seit 1½ Jahren in der Fabrik von Kinzlberger & Co. in Prag durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure, Oxalsäureester und Oxamid dargestellt.

Die Reduktion von Benzoësäureestern gelingt an Kathoden aus Cd, Pb und Hg; am besten arbeiten Pb-Kathoden. In alkoholisch-wäss. Schwefelsäure gelöst der Reduktion unterworfen, liefern 60 g Benzoësäureäthylester 30 g Äthylbenzyläther:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array} + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot CH_2OC_2H_5.$$

Analog entsteht aus Benzoësäuremethylester Methylbenzyläther

$$C_6H_5 \cdot COOCH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2OCH_3.$$

Diese Beobachtungen werden wesentlich erweitert durch die Untersuchungen von C. Mettler[3] über die kathodische Reduktion von Benzoësäureestern. Mettler findet nach der Reduktion neben den Benzyläthern stets Benzylalkohole und vertritt deshalb die Ansicht, daß aus den Benzoësäureestern als Zwischenprodukte Benzaldehydalkoholate entstehen; bei der sofort einsetzenden weiteren Reduktion bilden sich daraus Benzyläther und Benzylalkohole, deren Mengenverhältnis von der Rk-fähigkeit des mit dem Benzaldehyd verbundenen Alkoholradikals abhängt:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{array} + 2H = C_6H_5 \cdot CH\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OCH_3. \end{array} \quad . \; . \quad (1)$$

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OCH_3 \end{array} + 2H \begin{array}{l} \nearrow C_6H_5 \cdot CH_2OH + CH_3OH \\ \searrow C_6H_5 \cdot CH_2OCH_3 + H_2O. \end{array} \quad (2)$$

---

1) Balbiano und Alessi, Gaz. chim. 1882, 190; Avery und Dales, Ber. 32. 2237 (1897). 2) Ber. 37. 3591 (1904). 3) Ber. 37. 3693 bis 3696 (1904).

Halogenisierte Benzoësäureester, denen sonst durch Reduktionsmittel leicht das Halogen entzogen wird, werden bei der elch. Reduktion ausschließlich in der Karboxylgruppe angegriffen.

Als Beispiel für das Verfahren möge die Reduktion des Benzoësäuremethylesters dienen. In den Kathodenraum eines Becherglases bringt man eine Mischung von 27 g Benzoësäuremethylester, 100 g Sprit, 60 g konz. Schwefelsäure, 30 g Wasser. Als Kathode dient ein präpariertes Bleiblech von 200 qcm Oberfläche. Eine Tonzelle als Anodenraum enthält die Bleianode in 50proz. Schwefelsäure. Stromstärke 10 Amp., Dauer 6 Stunden, Temp. 15 bis 25°; Eiskühlung. Nach beendeter Reduktion wird die Kathodenfl. mit 25proz. Natronlauge neutralisiert; sie trennt sich in zwei Schichten, wovon die obere aus Alkohol und den Reduktionsprodukten besteht. Man trennt, dunstet den Alkohol auf dem Wasserbade größtenteils ab und nimmt in Äther auf; auch die wäss. Schicht wird mit Äther ausgezogen und die beiden Ätherlsgg. vereinigt. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat dunstet man den Äther ab und überzeugt sich durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, daß das erhaltene Öl frei von Benzoësäureester ist. Zur Trennung von Benzylmethyläther und Benzylalkohol kocht man das Gemisch 1 Stunde lang mit 18 g Phtalsäureanhydrid und 18 g Benzol. Der dadurch gebildete saure Ester des Benzylalkohols

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_5 \cdot CH_2OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOCH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$$

wird durch Schütteln mit Sodalsg. an Alkali gebunden und in viel Wasser gelöst. Diese wäss. Lsg. wird mit Äther ausgezogen, Äther und Benzol vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, Äther und Benzol abgedunstet und das zurückbleibende Öl nötigenfalls noch einmal mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Beim Destillieren erhält man reinen, bei 168° siedenden Benzylmethyläther. Der aus der wäss. Lsg. durch Ansäuern ausgefällte saure Phtalsäurebenzylester liefert beim Verseifen mit Kalilauge reinen Benzylalkohol vom Siedepunkt 201°. Die Ausbeute an Methylbenzyläther beträgt 8 g, an Benzylalkohol 8,5 g.

Bei analoger Behandlung liefern 30 g Benzoësäureäthylester 11 g Äthylbenzyläther vom Siedepunkt 185° und 6 g Benzylalkohol, 34 g m-Brombenzoësäureäthylester

$$\underset{(3)}{Br}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CO}OC_2H_5$$

20 g Äthyl-m-Brombenzyläther

$$\underset{(3)}{Br}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2}OC_2H_5$$

vom Siedepunkt 237° und 2 g m-Brombenzylalkohol

$$\underset{(3)}{Br}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2}OH.$$

Aus o-Chlorbenzoësäureäthylester

$$\underset{(2)}{Cl}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CO}OC_2H_5$$

erhält man in vorzüglicher Ausbeute Äthyl-o-Chlorbenzyläther

$$\underset{(2)}{Cl}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2}OC_2H_5$$

vom Siedepunkt 212° neben geringen Mengen o-Chlorbenzylalkohol

$$\underset{(2)}{Cl}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2}OH$$

vom Schmelzpunkt 72°.

Die dritte Arbeit besitzt ein besonderes Interesse, weil sie sich auf die Kohlensäure bezieht. Nachdem schon Royer[1] eine elektrolytische Reduktion von Kohlensäure zu Ameisensäure qualitativ nachgewiesen und A. von Lieben[2] auf rein chem. Wege gefunden hatte, „daß Bikarbonate von Alkalien oder Erdalkalien durch naszierenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisensaurem Salz reduziert werden", haben nunmehr A. Coehn und St. Jahn[3] die elektrochemische Reduktion der Kohlensäure systematisch untersucht. Ihre Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

1. Weder in saurer noch in alkalischer Lsg. läßt sich kathodische Reduktion erzielen; sie tritt in geringem Betrage ein in rein wäss. Lsgg. von Kohlensäure, leicht und mit sehr guten Ausbeuten in bikarbonathaltigen Elektrolyten. Daraus folgt, daß weder das undiss. Mol H_2CO_3 noch das Ion CO_3'', sondern nur das Ion HCO_3' der Reduktion unterliegt:

$$O{=}C\langle{}^{OH}_{O'} + 2H = H_2O + O{=}C\langle{}^{H}_{O'}.$$

2. Unter allen Bedingungen entsteht Ameisensäure als einziges Erzeugnis; die Abwesenheit anderer zu erwartender Reduktionsprodukte wie Formaldehyd, Oxalsäure u. dgl. wurde nachgewiesen.

3. An den meisten Elektroden wird Kohlensäure nur spurenweise oder gar nicht reduziert; reichliche Reduktion erfolgt an Zn, Hg, amalgamiertem Cu und Zn. Am besten wirken formierte, aktiv

1) C. r. **70**. 731 (1870).
2) W. Mon. **16**. 211 (1895).
3) Ber. **37**. 2826 bis 2842 (1904).

gemachte Elektroden aus amalgamiertem Zn; amalgamierte Zn-Kathoden zeigen nämlich bei wiederholtem Gebrauch eine stark zunehmende Wirkung, sie werden durch eine Art Formierung aktiv. Oft tritt jedoch plötzlich wieder ein Abfall der Ausbeute ein und die Kathode arbeitet von da an dauernd schlecht. Die Reinheit des Zn und des Hg spielt hierbei keine Rolle; zu hohe Stromdichten oder auch Stromschwankungen scheinen die Verschlechterung der Kathoden herbeizuführen. Amalgamierte Cu-Kathoden zeigen ähnliche Aktivierungserscheinungen nicht.

4. Das Bad besteht aus einem amalgamierten Zn-Cylinder in einem Becherglas als Kathodenraum und einer darin stehenden Tonzelle mit einer Pt-Elektrode als Anodenraum; Elektrolyt ist eine gesättigte K_2SO_4-Lsg., in die ein kräftiger Strom CO_2 eingeleitet wird, der gleichzeitig rührt und mit dem kathodisch entstehenden Alkali Bikarbonat erzeugt. Die Elektrolyse geschieht bei Zimmerwärme mit einer Kathodenstromdichte von 0,1 Amp./qdm. Günstig aktivierte amalgamierte Zn-Cylinder gestatten jedoch bei Einleitung von CO_2 an drei Stellen der Kathode Stromdichten bis zu 1 Amp./qdm ohne jede H_2-Entw.

Nach M. Freund und H Beck[1] wird in verd. Schwefelsäure gelöstes Papaveraldin

$CO \cdot C_5H_3(OCH_3)_2$
CH_3O … N
CH_3O

an einer präparierten Bleikathode zu einer Base $C_{20}H_{25}NO_4$ reduziert die einstweilen, so lange ihre Struktur unbekannt ist, den Namen Isotetrahydropapaverin erhält.

Im Jahrb. **10.** 771 für 1903 findet sich ein Verfahren zur Darstellung von Aminen aus den Kondensationsprodukten von Aldehyden mit Ammoniak beschrieben.[2]

Großenteils das nämliche Ziel verfolgt das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe des D. R.-Pat. Nr. 148054 (1903) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Statt in kalter schwefelsaurer Lsg. kann man die Kondensationsprodukte fetter Aldehyde mit Ammoniak auch in neutraler oder ammoniakalischer Lsg. elch. reduzieren, was vorteilhafter ist als das Verfahren des D. R.-Pat. Nr. 143197 (siehe oben). Dabei ist es oft nicht einmal nötig, die fertigen Kondensationsprodukte als Ausgangspunkt zu benutzen, sondern es genügen Gemische

---

1) Ber. **37.** 3321 (1904). 2) P. Knudsen, D. R.-Pat. Nr. 143197.

von Aldehyden und Ammoniak oder Ammoniumsalzen. So kann die Gewinnung von Methylamin neben Trimethylamin entweder aus Hexamethylentetramin erfolgen:

$$(CH_2)_6N_4 + 12H = 3CH_3NH_2 + (CH_3)_3N$$

oder aus einer Ammoniumsulfatlsg., der man Formaldehyd während der Elektrolyse zutropfen läßt. Will man Hexamethylentetramin reduzieren, so werden Kathoden- und Anodenraum mit Natriumsulfatlsg. gefüllt, in der Kathodenfl. 140 g Hexamethylentetramin gelöst, zwischen Bleielektroden mit einer kathodischen Stromdichte von 3 Amp./qdm bei 20° die berechnete Elektrizitätsmenge zugeführt, das im Kathodenraum frei werdende Alkali durch zutropfende verd. Schwefelsäure stetig neutralisiert und schließlich die Amine abdestilliert und getrennt.

Bekanntlich entstehen bei der kathodischen Reduktion von Sulfiten Hyposulfite (Hydrosulfite), welche Indigo sehr leicht zu Indigweiß reduzieren. Davon macht das D. R.-Pat. Nr. 139567 (1902) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning für die elektrolytische Reduktion von Indigo zu Indigweiß Gebrauch. Eine wäss. Lsg. von Natriumbisulfit enthält den fein verteilten Indigo aufgeschlämmt, Kathoden und Anoden bestehen aus Blei, ein Diaphragma fehlt. Auf die nämliche Weise lassen sich nach dem Zusatzpatent D. R.-Pat. Nr. 145602 (1902) die verschiedenen Arten von technischem Bromindigo (Mono- und Dibromindigo) zu Bromindigweiß reduzieren, ohne daß sich während der Elektrolyse Brom ganz oder teilweise als HBr abspaltet.

Der Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der **elektrochemischen Oxydation von Kohlenstoffverbindungen** hat sich im Berichtsjahre nicht wesentlich geändert; noch immer beherrschen wir die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe nach keiner Richtung auch nicht annähernd so, wie dies für die elektrolytische Reduktion mancher Körperklassen der Fall ist.

H. D. Law u. F. Mollwo Perkin sind mit einer umfangreichen Arbeit über die elektrolytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigt.[1] Der I. Teil bringt ausführliche Untersuchungen über die anodische Oxydation von Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol, über die nach Erscheinen des II. Teiles zu berichten sein wird.

A. Fontana und F. M. Perkin[2] haben mit und ohne Zusatz von Sauerstoffüberträgern Anthracen anodisch zu Anthrachinon

1) Faraday Lecture (1904). 2) Elch. Z. 11. 99 bis 105 (1904).

oxydiert. Als Elektrolyt dient mit Schwefelsäure angesäuertes Aceton, welches das Anthracen großenteils gelöst enthält, als Anode ein rotierendes Pt- oder Pb-Blech zwischen zwei Tonzellen, welche die Kathoden enthalten. Die Ausbeute beträgt etwa 55%; das an einer Pb-Anode erhaltene Anthrachinon ist stets dunkler gefärbt als bei Benutzung von Platin. In alkalischer Lsg. verläuft die Oxydation schlechter. Bei Ggw. von O-Überträgern ist kein Lsgmittel erforderlich, sondern es genügt eine kräftig bewegte feine Aufschlämmung des Kohlenwasserstoffes, und überdies steigen die Ausbeuten an Anthrachinon bis zu 80%. Als Überträger fanden Verbb. des Cr, Mn und Ce Verwendung. Das Diaphragma kann bei hohen Stromdichten an der Kathode und niederen an der Anode weggelassen werden: nur dauert in diesem Falle die Stromzufuhr etwas länger.

Das D.R.-Pat. Nr. 152063 (1902) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning beansprucht ein Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation im elektrolytischen Bade bei Anwesenheit von Cerverbb. in saurer Lsg. vorgenommen wird. Als Anode dient die bleierne Gefäßwand. Ein Diaphragma ist überflüssig, weil infolge der kräftigen Oxydationswirkung des Cerisulfates stets nur sehr geringe Mengen dieses Salzes neben Cerosulfat vorhanden sind. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Cerosulfat an der Anode in Cerisulfat übergeht, braucht man nur sehr verd. Cersulfatlsgg., und die Stromausbeute bleibt bei geringer Anodenstromdichte (1 bis 5 Amp./qm) doch gut. Gegen Ende der Operation färbt sich der Elektrolyt gelb infolge der Zunahme des Gehaltes an Cerisulfat. Meist ist es unnötig, den zu oxydierenden Stoff in Lsg. zu haben; es genügt eine feine Aufschlämmung. Günstig wirkt eine Erwärmung des Bades.

Für die Oxydation von Anthracen, Phenanthren und Naphtalin macht die Patentschrift genaue Angaben. Anthracen, aufgeschlämmt in einer zweiproz. Auflsg. von Cerosulfat in 20proz. Schwefelsäure wird bei 80 bis 100° und einer Stromdichte bis zu 5 Amp./qm fast quantitativ zu Anthrachinon oxydiert:

O

→

O

Naphtalin liefert je nach der Dauer der Stromwirkung erst Naphtochinon, dann Phtalsäure:

O COOH

→ →

O COOH;

Phenanthren erst Phenanthrenchinon, dann Diphensäure, schließlich Benzoësäure:

→ O →
O

→ COOH → — COOH
COOH — COOH.

L. Gilchrist[1] gibt an, daß sich bei der Elektrolyse von Anilin in salzsaurer wie in schwefelsaurer Lsg. Anilinschwarz bildet; Chloraniline entstehen nicht.[2] Die Messung der Zersetzungsspannung zeigt, daß Anilinschwarz primäres Erzeugnis der Elektrolyse ist. Denn der Zersetzungspunkt der salzsauren wie der schwefelsauren Lsg. liegt bei 0,95 Volt, also 0,3 Volt unter dem Zersetzungspunkt von Salzsäure und 0,7 Volt unter dem von Schwefelsäure. Das Anilin wirkt somit als Depolarisator, indem es sich anodisch zu Anilinschwarz oxydiert. Ein anderes Verhalten läßt die Lsg. von Anilin in Bromwasserstoffsäure erwarten; denn da der Zersetzungspunkt für HBr bei 0,75 Volt liegt, so sollte nicht Oxydation, sondern Bromierung eintreten. Tatsächlich bildet sich kein Anilinschwarz, sondern s-Tribromanilin:

$$C_6H_5NH_2 + 6Br = 3HBr + C_6H_2\underset{(2\cdot4\cdot6)}{Br_3}\underset{(1)}{NH_2}.$$

J. E. Teeple[3] veröffentlicht Untersuchungen über die Darstellung von Jodoform und Chloroform aus Aceton. Seine Vorschläge unterscheiden sich von den bisherigen wesentlich dadurch, daß das an der Kathode erzeugte Alkali durch Zufuhr von J_2 bezw. Cl_2 in Jodid und Hypojodit, bezw. Chlorid und Hypochlorit umgewandelt, nicht durch Säuren, wie CO_2 usw. neutralisiert wird. Auf diese Weise erhält man vorzügliche Ausbeuten an CHJ_3, befriedigende an $CHCl_3$. Freilich hat dadurch die Darstellungsmethode die Vorzüge der elch. verloren; wenn man erst einmal einen Chlorapparat

1) J. Physic. Chem. 8. 539 (1904).

2) S. die Bemerkung von Elbs und Brunnschweiler, J. pr. Chem. 52. 559 (1895).

3) J. Am. Chem. Soc. 26. 170 bis 177 und 536 bis 543 (1904).

aufbaut, dann überträgt man ihm gleich die ganze Chlorlieferung und verzichtet auf einen elektrolytischen Apparat. Die Versuchsbedingungen finden sich genau beschrieben. Nach einiger Zeit verschlechtert sich die Ausbeute; denn da auf jedes Mol $CHCl_3$ (CHJ_3) ein Mol essigsaures Alkali entsteht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 6\,Cl(J) + 4\,KOH = CHCl_3(CHJ_3) + CH_3 \cdot COOK + 3\,KCl(KJ) + 3\,H_2O$$

so reichert sich das Acetat im Elektrolyten an, beteiligt sich nutzlos an der Elektrolyse und drückt so die Stromausbeute herab.

Nach P. Coughlin[1] läßt sich Bromoform aus Bromkalium und Aceton elektrolytisch unter Anwendung eines Diaphragmas leicht gewinnen. Er erhält 100% Stromausbeute an Bromoform unter der Annahme, daß die anodische Stromarbeit nur in der Entladung von Bromionen besteht:

$$6\,\dot{Br} + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = CHBr_3 + CH_3 \cdot COOH + 3\,HBr.$$

Im Anschluß an diese Angaben haben E. Müller und R. Loebe[2] eingehende Versuche über die elektrolytische Darstellung von Bromoform ausgeführt. Nach der Vorschrift von Coughlin erhielten sie 94 bis 95% Ausbeute, jedoch nur, wenn der Zusatz von Karbonat während der Elektrolyse so reguliert wird, daß das ausgeschiedene Bromoform durch freies Br. stets braun gefärbt bleibt; andernfalls sind die Ausbeuten weit niedriger. Die Aufgabe, das Diaphragma entbehrlich zu machen, gelingt nur durch einen Kunstgriff; denn elektrolysiert man eine aceton- und karbonathaltige Bromkaliumlsg. bei ungetrenntem Anoden- und Kathodenraum, so treten durch Reduktion an der Kathode beträchtliche Verluste auf. Versuch 1 zeigt dies.

Versuch 1.

Lsg.: 125 g KBr, 50 ccm Aceton, 375 ccm Wasser, 4 g Na_2CO_3 10 aq. Elektroden aus Platinblech. $t = 25$ bis 30^0, $J = 2$ Amp., $D_A = 0{,}03$ Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet
1	12,4
3	14,8
4	44,8
$4\frac{1}{2}$	58,6
$4\frac{3}{4}$	69,5

1) Am. Chem. J. 27. 63 bis 68 (1902).

2) Z. Elch. 10. 409 bis 414 (1904).

Da beim Arbeiten ohne Diaphragma zufolge der Bromoformbildung nach

$$6\begin{cases} K + 6\ominus = 6K \\ Br + 6\oplus = 6Br \end{cases} \begin{vmatrix} 6K + 6H_2O \\ 6Br + (CH_3)_2CO + H_2O \end{vmatrix}$$
$$= 3H_2 + 6KOH$$
$$= CHBr_3 + CH_3COOH + 3HBr$$

freies Alkali entsteht, so wurde, um dieses unschädlich zu machen, nach dem Vorgang von Foerster und Mewes[1] bei der analogen elektrolytischen Jodoformbildung während der Elektrolyse Kohlensäure durch den Elektrolyten geleitet.

Der mit der Zeit wachsende Betrag der Reduktion weist darauf hin, daß es während des Stromflusses entstehende Substanzen sind, welche der Reduktion unterliegen. Ob als solche neben Brom und Hypobromit, für welche erwiesen ist, daß sie an der Kathode mit Leichtigkeit reduziert werden, auch Bromoform in Betracht kommt, ließ sich nicht entscheiden. Trotz der Schwerlsl. des letzteren ist das aber nicht ausgeschlossen, weil während der Elektrolyse gebildetes Bromoform in außerordentlich feiner Suspension auftritt.

In welchem Maße Aceton und Bromoform in wäss. Bikarbonatlsg., welche frei von Bromion ist, während der Elektrolyse an der Kathode reduziert werden, zeigen die Versuche 2 und 3.

Versuch 2.

Lösung: 400 ccm Wasser, 20 g $KHCO_3$, 20 g K_2CO_3, 50 ccm Aceton. Es wurde keine Kohlensäure eingeleitet. $t = 25$ bis 30 ° C., $J = 2$ Amp., $D_A = 0,03$ Amp./qcm. Elektroden aus Platinblech.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet
1/2	10,3
1	10,5
1 1/2	9,9

Versuch 3.

Unter denselben Bedingungen wie Versuch 2, nur daß die Lsg. vorher durch Schütteln mit Bromoform gesättigt war.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet
1/2	11,3
1	11,2
1 1/2	11,6

In Versuch 3 wächst gegenüber Versuch 2 die Reduktion nur wenig bei Gegenwart von Bromoform. Man kann darin aber keinen

1) Z. Elch. 4. 268.

Beweis dafür erblicken, daß in Versuch 1 das Bromoform sich an der Reduktion in gleich geringem Umfange wie hier beteiligt hat. Denn es ist nicht möglich, durch Schütteln das Bromoform in der Lsg. in so feiner Verteilung zu erhalten, wie dies der Fall ist, wenn es während der Elektrolyse entsteht.

Die Resultate der Elektrolyse weichen von den eben mitgeteilten nicht wesentlich ab, wenn man nach dem Vorgehen von Förster und Mewes[1] die Kathoden in Pergament hüllt. Dagegen erweist sich der von E. Müller[2] empfohlene Zusatz von Chromat zum Elektrolyten als ein Mittel, die Reduktion nahezu vollständig zu unterbinden.

Die Versuche 4 und 5 zeigen dies. Sie sind ganz in der gleichen Weise durchgeführt wie in Versuch 1 bis 3, nur mit dem einen Unterschied, daß den Lsgg. je 0,2% gelbes Kaliumchromat zugesetzt wurden.

Versuch 4.

Lösung: 125 g KBr, 50 ccm Aceton, 3,75 ccm Wasser, 4 g $Na_2CO_3 + 10$ aq., 1 g K_2CrO_4, $t = 25$ bis 30 °, $J = 2$ Amp., $D_A =$ 0,03 Amp./qcm. Elektroden aus Platinblech. Während der Elektrolyse wurde Kohlensäure eingeleitet.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet
1	3,8
2	3,1
3	5,4
4	4,6
6	3,7

Versuch 5.

Lösung: 400 ccm Wasser, 20 g $KHCO_3$, 20 g K_2CO_3, 50 ccm Aceton, 1 g K_2CrO_4. Es wurde keine Kohlensäure eingeleitet. $t = 25$ bis 30 ° C., $J = 2$ Amp., $D_A = 0{,}03$ Amp./qcm. Elektroden aus Platinblech.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet	Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stdd.	Prozent der Stromarbeit zur Reduktion verwendet
a) ohne Bromoform		b) mit Bromoform	
1	1,6	1	2,6
2	1,2	2	1,9
4	2,4	3	1,7

1) Z. Elch. 4. 268.

2) Ib. 5. 469; 7. 389; 8. 909; 10. 49.

Um den Einfluß von Zusätzen kennen zu lernen, wurden unter Benutzung einer Anode aus Pl-Blech von 50 qcm beidseitiger Oberfläche zwischen zwei Pt-Blech-Kathoden von je 15 qcm einseitiger Oberfläche eine Anzahl Elektrolysen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 niedergelegt sind.

Was den Verlauf der Elektrolyse anlangt, so ist zu bemerken, daß nicht sogleich nach dem Einschalten des Stromes Bromoform sichtbar wird, sondern daß bei 3 Amp. Stromstärke erst nach 20 biz 30 Minuten plötzlich eine milchige Trübung des gesamten Elektrolyten einsetzt, welche dann während der ganzen Dauer des Stromflusses bestehen bleibt. Kurze Zeit nach erfolgter Trübung beginnen sich kleine Tröpfchen am Boden zu sammeln.

Die Tatsache, daß die durch die Trübung angezeigte Abscheidung des Bromoforms erst nach längerer Zeit erfolgt, ist nicht allein dem Umstande zuzuschreiben, daß die Lsg. sich erst mit Bromoform sättigen muß. Denn unterbricht man die Elektrolyse einige Zeit nach Beginn in einem Stadium, wo die Lsg. noch völlig klar ist, so tritt nach geraumer Zeit auch ohne Stromfluß plötzlich dieselbe Trübung auf, ein Zeichen, daß die Bromoformbildung ein sekundärer Prozeß ist und in ihrer Gschw. gegen diejenige der anodischen Bromentladung nachhinkt.

Tabelle 1.

Zus. des Elektrolyten: 125 g KBr, 375 ccm Wasser, 50 ccm Aceton und 1 g K_2CrO_4.

Versuch Nr.	Zusatz	Temp. in Grad	Amp.	Cu in Cu-Coulometer in Gramm	Bromoform erhalten in Gramm	Bromoform theoretisch in Gramm	Bromoform-ausbeute in Prozent
	A. Unter Einleiten von Kohlensäure.						
6	2 g Na_2CO_3 10 aq.	25—30	3,5	13,75	12,0	18,2	65,9
7	3 g Na_2CO_3 10 aq.	25	2	13,55	11,7	17,96	65,2
8	4,7 g Na_2CO_3 10 aq.	25—30	2	17,45	15,0	23,12	64,8
9	5 g Na_2CO_3 10 aq.	25—30	2	14,3	11,7	18,92	61,7
10	5 g $KHCO_3$	25—30	2—3	10,30	10,55	13,65	77,3
11	5 g $KHCO_3$	25—30	2—3	12,47	10,2	16,52	61,7
12	5 g $KHCO_3$	25—30	2—3	11,83	11,0	15,68	70,2
13	25 g $KHCO_3$	25—30	2—3	13,50	12,4	17,89	69,3
14	gesättigt $KHCO_3$	25—35	2—3	13,28	11,1	17,60	63,1
	B. Ohne Einleiten von Kohlensäure.						
15	20 g $KHCO_3$	25—35	3,5	11,04	8,96	14,63	61,2
16	gesättigt $KHCO_3$	25—35	2,6—3	10,83	10,29	14,35	71,68

Man sieht, daß die Ausbeuten weit hinter den berechneten zurückbleiben; aus den früher erwähnten Beobachtungen geht hervor, daß stets freies Brom vorhanden sein muß, um gute Ausbeuten

an Bromoform zu erhalten. Dies war bei den Versuchen nicht der Fall, läßt sich aber ohne Diaphragma leicht erreichen, wenn man einen kräftigen Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten streichen läßt. Dann läßt die Ausbeute kaum zu wünschen übrig, wie Versuch 17 zeigt.

Versuch 17.

In einen Glasbecher, welcher etwa 170 ccm faßte, wurden 140 ccm einer 25proz. Bromkaliumlsg. gefüllt, welche 0,2 % Kaliumchromat enthielt. Dazu kamen weiter 20 ccm Aceton und 20 g festes Bromkalium.

Als Anode diente ein Platinblech von 30 qcm einseitig wirksamer Oberfläche, welches sich zylindrisch an die Wandung des Glasbechers anlegte. Sie umschloß eine in der Mitte des letzteren angebrachte, als Kathode dienende Platinspirale. Um einer Verflüchtigung des Broms, Bromoforms oder Acetons möglichst vorzubeugen, stand der ganze Apparat in einem Gefäß, welches beständig von Leitungswasser durchflossen wurde.

Ein Strom von 2 Amp. durchsetzte diese Lsg. während etwa 7 Stunden und gleichzeitig wurde in beschleunigtem Tempo Kohlensäure eingeleitet. Letzteres geschah vermittelst zweier zu je einer Spitze ausgezogener Glasröhren, welche bis dicht auf den Boden reichten, wodurch auch das schon abgeschiedene Bromoform in steter Bewegung gehalten wurde. Die Temp. betrug 15 bis 17 ° C.

Am Schluß des Versuches hatten sich 14,5 ccm eines tiefbraunen Öls abgeschieden, welches von dem übrigen Elektrolyten getrennt und in einem Scheidetrichter nach und nach mit einer acetonhaltigen Sodalsg. bis zur Entfärbung geschüttelt wurde. Dabei resultierten 7,35 ccm = 20,58 g Bromoform. Im Kupfercoulometer hatten sich 17,2 g Cu abgeschieden, welche theoretisch 22,8 g Bromoform verlangen. Hiernach ist die Stromausbeute 90,2 % Bromoform.

In dieser Weise durchgeführt, bietet die elektrolytische Darstellung des Bromoforms ohne Diaphragma, abgesehen von der einfacheren Apparatur und der Ersparnis an elektrischer Energie gegenüber der mit Diaphragma durchgeführten den wesentlichen Vorteil daß man bei letzterer die richtige Dosierung des Karbonatzusatzes beständig überwachen muß, während bei jener die Zuführung der Kohlensäure automatisch erfolgen kann. Ein Zuviel derselben schadet nichts, da die Lsg. nie einen höheren $H^{\cdot}$-Ionentiter zuläßt, als ihn eine Bikarbonatlsg. aufweist. Ein Zuwenig an Kohlensäure wird durch das Chromat der Lsg. angezeigt, indem dieses dann den Elektrolyten gelb färbt.

Die folgenden Versuche bezwecken die Lsg. der Frage, wodurch die bei den Versuchen 6 bis 16 auftretenden Verluste sich erklären.

1. Die Untersuchung der aus der Zelle während der Elektrolyse entweichenden Gase und ihr Vergleich mit einem in denselben Stromkreis geschalteten Knallgascoulometer, welcher bei der Mehrzahl der mitgeteilten Versuche durchgeführt wurde, ergab im Mittel 3% Reduktion und 2% Entw. gasförmigen Sauerstoffs, so daß für diese 5% Verlust in Rechnung zu setzen wären. Die Menge des gebildeten Bromates war in den einzelnen Versuchen verschieden und betrug im Höchstfalle 5%. Nimmt man diesen Maximalwert für die Bromatbildung an, so bleiben immer noch über 20% Verlust der Erklärung bedürftig.

2. Obwohl die der Zelle entweichenden Gase stets deutlich nach Bromoform rochen, so konnten doch aus ihnen keine analytisch nachweisbaren Mengen isoliert werden. Der Verlust durch Verflüchtigung kann demnach nur gering sein, was auch daraus folgt, daß bei den Versuchen, welche ohne Einleiten von Kohlensäure durchgeführt wurden, die Bromoformausbeuten keineswegs besser waren.

3. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten: Neben dem Bromoform entstehen noch andere Bromsubstitutionsprodukte (Bromacetone)

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,Br = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br + HBr \text{ usw.}$$

oder es geht eine direkte Oxydation des Acetons nebenher, welche sowohl an der Anode etwa nach

$$(CH_3)_2CO + 8\,OH' + 8\,\oplus = CH_3COOH + CO_2 + 5\,H_2O$$

als auch in der Lsg. unter Vermittelung des an der Anode entladenen Broms etwa nach

$$4\,Br_2 + 3\,H_2O + (CH_3)_2CO = CH_3COOH + CO_2 + 8\,HBr$$

verläuft.

In Wirklichkeit trifft beides zu. Der Geruch nach Bromaceton war stets unverkennbar und die durch Tabelle 2 veranschaulichten Versuche zeigen, in welchem Betrage neben der Bromoformbildung anderweitige Bromierung eingetreten ist.

Tabelle 2.

Zus. der Lsg. wie bei Versuch 6 bis 16.

Versuch Nr.	Im Cu-Coulometer abgeschiedenes Cu in Gramm	Entspricht zur Bromierung verschwund. Br' in Gramm	Tatsächlich verschwundenes Br in Gramm	Diesem entspricht Bromoform in Gramm	Erhalten Bromoform in Gramm
18	11,04	13,88	11,73	12,36	8,96
19	13,51	16,98	13,77	14,50	12,40
20	13,28	16,69	14,18	14,90	11,10

Ferner erhält die Vermutung, daß unmittelbare anodische Oxydation von Aceton in einer bromfreien Bikarbonatlsg. vorkommt, eine Stütze durch die Versuche der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 0,3 g K_2CrO_4 und 15 ccm Aceton in 140 ccm Wasser			
	welcher zugesetzt wurde	betrug die anodische Oxydation		
		bei Grad C.	D_A/qcm	Prozent der Stromarbeit im Mittel
21	$KHCO_3$, soviel	19	0,03	33
	sich löste	23	0,06	38
22	28 g $KHCO_3$	20	0,06	28
23	21 g $KHCO_3$	20	0,06	30
24	14 g $KHCO_3$	20	0,06	29
25	7 g $KHCO_3$	20	0,06	26

Wenn Brom nach seiner Entladung in der Lösung des Elektrolyten außer zur Bromoformbildung auch noch zur Oxydation oder zur Bildung anderer Bromsubstitutionsprodukte verbraucht wird, so muß dies auch der Fall sein, wenn man rein chemisch Brom mit acetonhaltigen Karbonatlsgg. zusammenbringt.

Daß dies der Fall ist, beweisen die vier Versuche der Tabelle 4. Der unter „unbekannt" verzeichnete Verlust an Brom zeigt, in welchem Maßstabe Brom zur Oxydation und zu anderweitiger Bromierung von Aceton verbraucht wird. Auch beim Arbeiten mit Diaphragma treten solche Verluste auf, wenn der Zusatz von Karbonade nicht so geregelt wird, daß stets freies Brom vorhanden ist; Beleg dafür sind die zwei Versuche in Tabelle 5.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	100 ccm wäss. Lsg. enthielten	Sie wurden gegeben zu 100 ccm wäss. Lsg., welche enthielten	Gebildetes Bromoform in Gramm	Diesem entspricht Br_2 in Gramm	Dem Bromat entsprach Br_2 in Gramm	Prozent Br_2 verschwunden		
						zur Bromoformbildung	zur Bromatbildung	unbekannt
26	12,5 g KBr + 11,13 g Br_2	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 10 ccm Aceton	5,18	9,83	0,79	88,32	7,09	4,59
27	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 10 ccm Aceton	12,5 g KBr + 11,13 g Br_2	1,12	2,13	7,73	19,13	69,45	11,42
28	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3	12,5 g KBr + 10,93 g Br_2 + 10 ccm Aceton	1,96	3,71	6,62	33.94	60,5	5,47
29	12,5 g KBr + 10,93 g Br_2	12,5 g KBr + 20 g K_2CO_3 + 20 ccm $^1/_1$ n. NaOH	5,04	9,57	0,167	87,53	1,53	10,92

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Im Cu-Coulometer niedergeschlagen Cu in Gramm	Entspricht Bromoform bei 100% Stromausbeute in Gramm	Entspricht Bromat-O bei 100° Stromausbeute in Gramm	Gefunden Bromoform in Gramm	Gefunden Bromat-O in Gramm	Das ist		
						Prozent Bromoform	Prozent Bromat-O	Prozent Verlust
30	2,08	2,766	0,538	2,184	0,0417	78,9	7,7	13,4
31	2,58	3,43	0,650	2,52	0,080	77,5	12,3	10.2

Die Untersuchungen haben zwar keine sichere Entscheidung über die Natur der bei der Bromoformbildung aus Aceton auftretenden Stromverluste erbracht, aber sie haben erwiesen, daß diese nicht allein der nebenher verlaufenden Bromatbildung zugeschrieben werden dürfen. Außerdem haben sie zu einer zweckmäßigen Vorschrift für die elektrolytische Darst. von Bromoform ohne Anwendung eines Diaphragmas geführt.

Das D.R.-Pat. Nr. 149983 (1902) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning beansprucht ein Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo, darin bestehend, daß man Indigo oder Indigweiß mit oder ohne Diaphragma in mit HBr und allenfalls noch mit Bromiden versetzter wäss. oder schwefelsaurer Suspension der Wirkung der Elektrolyse aussetzt. Es werden Kohlenelektroden benutzt und der Grad der Bromierung aus der Anzahl der zugeführten Ampèrestunden berechnet. Nach dem D.R.-Pat. Nr. 149989 (1902) derselben Firma kann auch Indigo in konzentrierter Salzsäure suspendiert durch freies Brom bromiert werden, wobei das entstandene HBr anodisch wieder in freies Brom übergeführt und nutzbar gemacht wird. Elektrolytisch hergestellter Bromindigo gleicht in seinen färberischen Eigenschaften dem durch trockene Bromierung oder durch Synthese gewonnenen; ob er mit diesem identisch ist, steht jedoch nicht fest.

D.R.-Pat. Nr. 145602 (1902) der Farbwerke gibt an, daß bei der elektrolytischen Bromierung von Indigo keine Leukoverbindung an der Kathode auftritt, also in saurer Lsg. keine kathodische Reduktion von Bromindigo zu Bromindigweiß stattfindet; aus diesem Grunde ist ein Diaphragma nicht unbedingt erforderlich.

W. Löb[1] berichtet über eine elktrolytische Darstellung von Azofarbstoffen, die man als einen anodischen Oxydationsvorgang auffassen kann.

Bekanntlich werden die Azofarbstoffe im allgemeinen so dargestellt, daß das Amin in saurer Lsg. oder Suspension bei niedriger

1) Z. Elch. **10**. 237 bis 238 (1904).

Temp. diazotiert und sodann die diazotierte Lsg. mit der meist alkalischen Lsg. des Kuppelungskomponenten zusammengebracht wird.

Der gleiche Effekt läßt sich elektrochem. erreichen, wenn man Amin, Nitrit und Kuppelungskomponenten gleichzeitig in einem neutralen oder bisweilen alkalischen Elektrolyten der anodischen Stromwirkung an einer unangreifbaren Elektrode aussetzt.

Zweifellos besteht die erste Stufe des Vorganges in der Einwirkung der entladenen NO_2-Ionen auf das Amin etwa in dem Sinne:

$$RNH_2 + NO_2' \rightarrow RN = NOH + OH'.$$

So erscheint wenigstens die Bildung des Diazokörpers verständlich, wenn auch die Gleichung nicht den tatsächlichen Verlauf der Rk. wiedergibt. Bei der großen Zersetzlichkeit der Diazokörper ist eine Anreicherung in der Anodenfl. nicht zu erwarten. Es gelingt daher auch nicht, die Diazotierung für sich allein durchzuführen; denn es entstehen aus den Aminen Gemenge komplizierter Produkte. Man muß deshalb dem Elektrolyten schon vor Beginn der Stromzufuhr Stoffe zusetzen, welche so schnell mit dem Diazokörper zu beständigen Produkten sich umsetzen, daß dieser den zerstörenden Einflüssen sogleich entzogen wird in dem Maße, wie er sich bildet. Zur Fixierung der Diazoverbb. sind nun Phenole als Zusatzstoffe vorzüglich geeignet; sie kuppeln mit dem Diazokörper erheblich schneller, als dessen Zers. vor sich geht. Man kann daher in Ggw. von Phenolen die Bildung der Azofarbstoffe zur vorherrschenden Rk. machen.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß Amine in diesem Prozeß als Kuppelungskomponenten nicht verwendbar sind, da sie selbst der Einwirkung der Nitritionen und anderen komplizierten Rkk. anheimfallen.

Die Ausführung der Versuche geschieht allgemein in der Art, daß in dem Anodenraum, welcher zweckmäßig durch ein Diaphragma von dem Kathodenraum getrennt wird, eine wäss. Lsg. oder Suspension von Amin, Kuppelungskomponent — am besten in Form eines lsl. Salzes — und Nitrit in mol. Verhältnissen gebracht wird. Als Anodenmaterial bewährt sich Platin am besten; als Kathode kann jedes geeignete (?) Metall dienen. Die Stromverhältnisse können sehr wechselnd gewählt werden: 50 bis 600 Amp. pro Quadratmeter Anodenfläche: für gute Rührung der Anodenfl. ist während des ganzen Versuches Sorge zu tragen.

Diese allgemeinen Angaben sind für die einzelnen Fälle zu ergänzen; bei einigen tritt die Farbstoffbildung glatter in neutralem,

bei anderen in alkalischem Elektrolyten ein; Erhöhung der Temp. wirkt zuweilen günstig, meistens ungünstig auf Ausbeute und Reinheit der Farbstoffe. Jedoch ist niemals eine künstliche Erniedrigung der Temp., wie sie für den chem. Diazotierungsprozeß Bedingung ist, erforderlich. Die Farbstoffe werden nach den bekannten Methoden gewonnen und gereinigt.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe von Beispielen zusammengestellt.

Teile	Anodenlsg.	Resultat
195	Sulfanilsaures Natrium	Orange II
144	β-Naphtol	
69	Natriumnitrit	
700	Wasser	
184	Benzidin	Kongo
636	Naphtionat + 4 H_2O	
138	Natriumnitrit	
700	Wasser	
40	Natriumhydrat	
244	Dianisidin	Dianisidinblau
288	β-Naphtol	
138	Natriumnitrit	
700	Wasser	
184	Benzidin	Chrysamin G.
320	Salizylsaures Natrium	
138	Natriumnitrit	
700	Wasser	
245	1-4-Naphytylaminsulfosaures Natrium	Roccelin
144	β-Naphtol	
69	Natriumnitrit	
700	Wasser	

C. F. Böhringer & Söhne beschreiben im D. R.-Pat. Nr. 152926 (1902) ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azofarbstoffen. Unter Benutzung einer Pt-Anode wird ein Gemisch aus einem primären aromatischen Amin mit einer äquivalenten Menge von Natriumnitrit und einem Phenol als Kuppelungskomponenten der anodischen Stromwirkung ausgesetzt, wodurch das Amin diazotiert und sogleich mit dem Phenol zu einem Azofarbstoff gekuppelt wird. Es handelt sich also hier um das oben beschriebene Verfahren von W. Löb.

3. Anderweitige Verwendungen des elektrischen Stromes auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Hier ist nur eine einzige Mitteilung über pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge von W. Löb[1] zu erwähnen. Die bisherigen Ergebnisse seiner pyrogenetischen Untersuchungen[2] werden zusammengefaßt in Form einiger Schemata, in denen die beständigen Endprodukte durch fetten Druck kenntlich gemacht und durch Pfeile die Richtung und die mögliche Umkehrbarkeit der Rkk. ausgedrückt ist.

I. Die Zersetzung des Chloroforms.

$$CCl_3H \rightarrow CCl_2 + \mathbf{HCl}$$
$$CCl_2 \downarrow \; \mathbf{C_2Cl_4} \leftrightarrow \mathbf{C_2Cl_6}$$
$$\mathbf{C_2Cl_4} \downarrow \; \mathbf{C_6Cl_6} \leftarrow C_2Cl_2 + Cl_2 \; ; \; Cl_2 \leftrightarrow \mathbf{C_2Cl_6}$$

II. Die Zersetzung des Chlorals.

$$CCl_3COH \rightarrow CCl_2 + ClCOH \text{ (Formylchlorid)}$$
$$CCl_3COH \downarrow \; \mathbf{C_2Cl_4} \leftrightarrow \mathbf{C_2Cl_6} \qquad ClCOH \rightarrow \mathbf{CO + HCl}$$
$$\mathbf{C_2Cl_4} \downarrow \; \mathbf{C_6Cl_6} \leftarrow C_2Cl_2 + Cl_2. \; ; \; Cl_2 \leftrightarrow \mathbf{C_2Cl_6}$$

III. Die Zersetzung des Benzylchlorids.

$$2C_6H_5 \cdot CH_2Cl \rightarrow 2C_6H_5 \cdot CH + \mathbf{2HCl}$$
$$2C_6H_5 \cdot CH \downarrow \; \mathbf{C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5}.$$

IV. Die Zersetzung des Benzalchlorids.

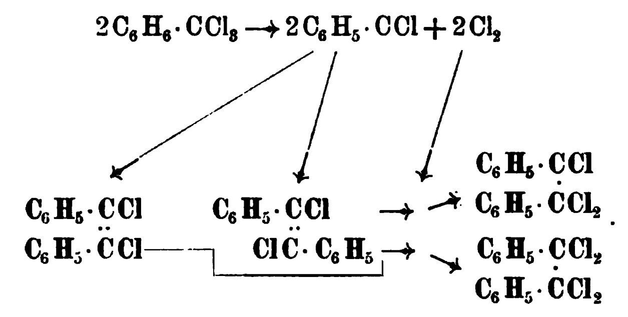
$$2C_6H_5 \cdot CHCl_2 \rightarrow 2C_6H_5 \cdot CCl + \mathbf{2HCl}$$
$$2C_6H_5 \cdot CCl \downarrow \; \begin{matrix} \mathbf{C_6H_5 \cdot CCl} \\ \mathbf{C_6H_5 \cdot \ddot{C}Cl} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \mathbf{C_6H_5 \cdot CCl} \\ \mathbf{Cl\ddot{C} \cdot C_6H_5} \end{matrix}$$

---

1) Z. Elch. 10. 504 bis 508 (1904).

2) Ib. 7. 903 (1901); 8. 775, 777 (1902); 9. 903 (1903).

V. Die Zersetzung des Benzotrichlorids.



Die Ausgangsprodukte aller dieser Versuche sind Verbb. mit einem vierwertigen Kohlenstoffatom. Durch die zunächst eintretende Dissoziation werden nach Löb Produkte mit wenigerwertigem Kohlenstoff geschaffen, welche unter den herrschenden Bedingungen meist unbeständig und im Zustande freier Valenzbetätigung zu „gesättigteren“ Komplexen zusammentreten. Es wird aus den Versuchen gefolgert, daß die angegebenen Substitutionsprodukte des Methylens nicht nur intermediär auftreten, sondern daß auch ihre dauernde Existenz nur eine Frage der Bedingungen ist, zu denen natürlich auch die Konstitution des Moleküls, die sterischen Beziehungen, kurz, die Energieverteilung im Molekül selbst in erster Linie gehören. Das Kohlenoxyd, Triphenylmethyl und Tolantrichlorid stellen solche Fälle dar, für welche die Verhältnisse unter geeigneten Bedingungen eine dauernde Existenz gestatten. Daraus ergeben sich folgende Anschauungen:

1. Im Rk-zustande ist immer Dissoziation vorhanden. Die Erklärung des Rk-verlaufes mit Hilfe dieser Annahme gestaltet sich ungemein einfach und hebt Schwierigkeiten, die schon häufig Gegenstand eingehender Erörterungen waren. Während man für Verbb. des Weinsäuretypus, dem z. B. auch alle Zucker angehören, zur Erklärung dieser Umlagerungen bekanntlich den Begriff der freien Rotation eingeführt hat, muß man für Verbb. vom Typus der Maleïnsäure zu der komplizierteren Annahme der nur teilweise gehemmten freien Rotation greifen. Man hat oszillatorische Bewegungen von Atomen und Atomgruppen im Mol. konstruiert, man hat den Valenzen, d. h. Energiequanten, eine unzulässige räumliche Deutung gegeben. Alle diese Schwierigkeiten werden gehoben durch die Annahme einer tatsächlich stattfindenden Dissoziation. Wenn gewöhnliche Weinsäure beim Erhitzen in Traubensäure und Mesoweinsäure übergeht, so muß in den einzelnen Moll. eine Änderung der Konfiguration eingetreten

sein. Nimmt man an, daß das Weinsäuremol. — wenn auch nur spurenweise — in Reste mit dreiwertigem Kohlenstoff:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array}$$

dissoziierbar ist, nimmt man ferner an, was mir notwendig erscheint, daß jedes Mol. einer beständigen Verb. als relativ starres Ganze zu betrachten ist, so wird eine Rk. zwischen den Dissoziationsteilchen zu den möglichen oder begünstigten Konfigurationen führen.

Man hat also die Rk-folge:

I.

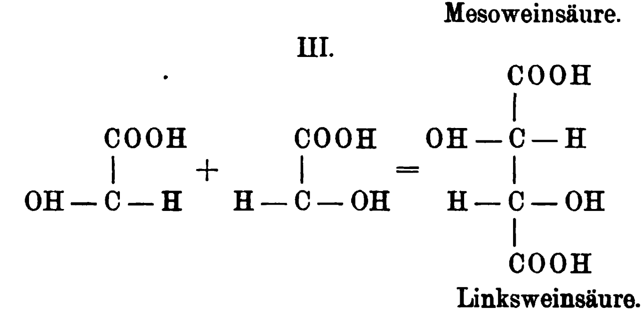
$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array}$$

Rechtsweinsäure.

II.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array} = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Mesoweinsäure.



III.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ OH-C-H \end{array} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array} = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Linksweinsäure.

Die Dissoziationsprodukte

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array}$$

haben natürlich stets dieselbe Konfiguration; nur die Art der Aneinanderlagerung bedingt die Verschiedenheiten der Substanzen. Die

stereochem. Konsequenzen werden nicht berührt; nur der Begriff der Rotation innerhalb eines geschlossenen Mol. wird durch den allgemeineren der Rk. zwischen wirklich getrennten Resten ersetzt.

Besonders ersichtlich ist der Vorteil dieser Anschauung für die Umwandlungserscheinungen von Isomeren vom Typus der Maleïn- und Fumarsäure, für die man statt der freien Rotation den Notbegriff der behinderten Rotation eingeführt hat:

$$\begin{array}{c} COOHCH \\ \cdots\cdots|\cdots \\ COOHCH \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} COOHCH \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ HCCOOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot Cl \\ \cdots\cdots|\cdots \\ C_6H_5 \cdot C \cdot Cl \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot Cl \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ Cl \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}.$$

In diesen Fällen würde die Dissoziation zu Resten mit je einem zweiwertigen Kohlenstoffatom führen, die in gewöhnlicher Rk. zu den chem. oder energetisch möglichen, d. h. den begünstigten Konfigurationen, zusammentreten. Für die Tolandichloride gibt das pyrogene Verhalten des Benzalchlorids experimentelle Anhaltspunkte.

2. Die chem. Anziehung läßt sich nicht auf eine rein elektrische zurückführen. Die Ionen reagieren nicht wegen, sondern trotz ihrer elektrischen Ladungen, sie reagieren aber schwächer und langsamer als die gewöhnlichen Atome. Nur die Konz-verhältnisse sind meist für die Ionen günstig und erhöhen die Rk-geschw. so, daß Ionenrkk. schnell verlaufen. Die elektrolytische Diss. stellt nur einen durch die Natur des Lsg-mittels maßgebend bestimmten und häufig begünstigten Spezialfall der allgemeinen Diss. dar.

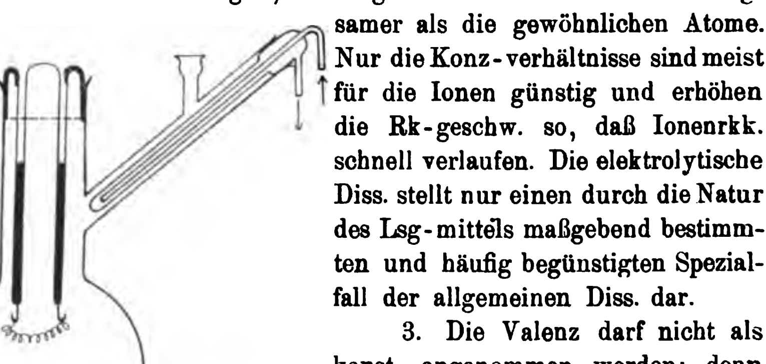


Fig. 136.

3. Die Valenz darf nicht als konst. angenommen werden; denn die Wertigkeit ist eine Funktion der Versuchsbedingungen. Einflüsse, welche eine dauernde Diss. begünstigen, beispielsweise hohe Temp., verringern die Anzahl der tätigen Valenzen.

Am Anfang dieser Mitteilung beschreibt Löb eine zweckmäßige Form eines Kolbens zur Ausführung pyrogener Rkk., die sich von den früher veröffentlichten dadurch unterscheidet, daß ein einge-

schliffener Glasstöpsel mittels zweier Hg-Röhren den Hitzdraht trägt und ein seitlicher Ansatz einen eingeschliffenen Innenkühler enthält.

4. Verwendung der Elektrizität in der Zuckerfabrikation, in den Gärungsgewerben und bei der Reinigung und Aufarbeitung organischer Rohprodukte.

E. Leconte berichtet in der Elch. Z. **11.** 113 bis 115 (1904) über die Verwendung der Elektrolyse bei der Fabrikation von Stärkemehl und stärkemehlhaltigen Stoffen. Er gibt eine Beschreibung des Verfahrens zur Darst. von Reisstärke, wie es von der Comp. Electro-Sucrière in Paris ausgeübt wird. Nach sorgfältigem Waschen und Mahlen des Reises wird die Stärkemilch mit je 1 g Soda auf 1 l versetzt und der Elektrolyse mit Gleichstrom oder Wechselstrom unterworfen. Dadurch wird die Stärke ungewöhnlich rein und weiß und zugleich völlig keimfrei. Das Verfahren soll sich auch für die Gewinnung von Stärke aus Kartoffeln und aus Mais eignen.

E. Guarini[1] kommt durch seine Versuche über die Sterilisierung von Milch zu dem Schluß, daß dafür Elektrolyse mit Gleichstrom nicht geeignet sei, weil sie Gerinnung der Milch in der Umgebung der Anode veranlasse. Dagegen läßt sich durch Elektrolyse mit Induktionsstrom (Wechselstrom: d. Ref.) bei geeigneter Stromdichte — etwa 5 Amp./qdm — zwischen platinierten Kohleelektroden leicht völlige Keimfreiheit erzielen.

Botho von Schwerin beschreibt im Zusatzpatente D.R.-Pat. Nr. 148971 (1901) eine Verbesserung des im D.R.-Pat. Nr. 124430 (1900) niedergelegten Verfahrens zur Extraktion von Zucker mittels Elektroendosmose. An der durchlässigen negativen Elektrode wird eine dünne Kohlenschicht angebracht, welche zwischen der Drahtgaze und dem Rübenbrei liegt. Die Kohlenschicht bewirkt, daß die im Saft gelösten, elektrolytisch nicht dissoziierten Eiweißstoffe kräftig zurückgehalten werden, obgleich an der Kathode freies Alkali auftritt. Ferner wird unter die positive Elektrode eine Schicht von Karbonaten oder Oxyden der alkalischen Erden, z. B. Magnesia, angebracht, um die hier entstehenden freien Säuren zu neutralisieren. Ein zweites Zusatzpatent, D.R.-Pat. Nr. 152591 (1902), bringt die Angabe, daß die gleiche Eiweiß zurückhaltende Wirkung wie durch eine Kohlenschicht auf der Kathode auch erreicht wird durch eine Schicht von Oxyden oder Hydraten der Erdalkalien, z. B. von Magnesiahydrat.

---

1) Elch. Z. **11.** 125 (1904).

Das D. R.-Pat. Nr. 124509 und seine Zusätze, D. R.-Pat. Nr. 124510, 128085 und 131932, der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning behandeln ein Verfahren zur Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege. Neue Verbesserungen dieses Verfahrens beschreiben die Zusatzpatente D. R.-Pat. Nr. 150069 (1902) und 155396 (1903) derselben Firma. Nach D. R.-Pat. Nr. 150069 sollen dem Torf alkalische Stoffe oder Salze zugesetzt werden, welche an der Kathode alkalische Rk. erzeugen (Gips, Bittersalz, Glaubersalz). Dadurch verläuft die elektroosmotische Entwäss. schneller, und bei der nachfolgenden Trocknung wird der Torf ungewöhnlich dicht. Nach den Angaben des D. R.-Pat. Nr. 155396 wird durch Pressung die an der Kathode auftretende Wasserschicht rasch entfernt. Die Wirkung ist am günstigsten, wenn nur in Zwischenräumen ein solcher Druck ausgeübt wird, indem der zwischen den Elektroden liegende, Wasser abgebende Torf durch mechanische Vorrichtungen abwechselnd gepreßt und entlastet wird. Dadurch soll die Dauer der Entwäss. um etwa 10 % abgekürzt werden.

Deutsche Patente.

Nr. 139567. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Indigweiß aus Indigo.

Nr. 145602. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Bromindigweiß aus Bromindigo.

Nr. 147943. M. Lilienfeld, Nitro- u. Aminokohlenwasserstoffe aus Säuren.

Nr. 148054. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Amine der Fettreihe.

Nr. 148971. B. v. Schwerin, Extraktion von Zucker mittels Elektroendosmose.

Nr. 150069. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Entwässerung von Torf.

Nr. 150800. F. Darmstädter, p-Aminophenol aus Nitrobenzol.

Nr. 152063. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Cersalze als Oxydationsüberträger.

Nr. 152591. B. v. Schwerin, Extraktion von Zucker mittels Elektroendosmose.

Nr. 152926. C. F. Boehringer u. Söhne, Darstellung von Azofarbstoffen.

Nr. 154086. F. Darmstädter, p-Aminophenol aus Nitrobenzol.

Nr. 155396. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Entwässerung von Torf.

Englisches Patent.

Nr. 15700. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Titansalze als Reduktionsüberträger.

Amerikanische Patente.

Nr. 742797. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Titansalze als Reduktionsüberträger.

Nr. 757036. J. J. Griffin, Organische Verbindungen aus Calciumcarbid.

Alkalichloridelektrolyse und Bleichapparate.

Im Anschluß an eine Arbeit von Carey und Muspratt berichtet M. L. Griffin über die Zubereitung von Chlorkalklsgg. in J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 176; s. a. Chemikerz. **1904**. 136.

V. Engelhardt gab den technisch konstruktiven Teil seines Werkes: Hypochlorite und elektrische Bleiche[1] heraus. Näheres s. Z. Elch. **10**. 99.

Einige, jedoch unvollkommene Notizen über die Technik der Chloralkalielektrolyse s. L. Guillet, L'industrie de la soude.[2]

Im Chemical trade Journal vom 16. Jan. 1904 findet man nach Elch. Ind. **2**. 115 einige interessante Notizen über die Kochsalzelektrolyse in Amerika und über den dortigen Alkalimarkt. Erwähnt werden: die Michigan Alkali Co. in Wyandotte, die Barberton Works und der Bell-Prozeß der Pennsylvania Salt Co. in Wyandotte.

F. Villani schrieb ein Buch: Elettrochimica, soda caustica, cloro e clorati alcalini per elettrolisi; fabbricatione sorveglianza[3], in welchem er[4] unter anderem einen von ihm vorgeschlagenen Elektrolyseur mit beweglichen Kathoden und mit ununterbrochener depolarisierender Wirkung beschreibt. Das Buch soll eine Menge für diese Industrie wichtige Notizen enthalten.

Nach Chemikerz. **1904**, 1033 hat die Electrolytic Alkali Co. in Middlewich wiederum ein ungünstiges Resultat zu verzeichnen, welches auf den empfindlichen Rückgang im Bleichpulvermarkt zurückgeführt wird.

Dieselbe Ursache hat den finanziellen Ruin der Societé des Usines de Produits chimiques de Monthey verursacht.[5]

G. Elter berichtet über die ungünstige Lage der italienischen Soda- und Chlorfabriken. Alles dies scheint darauf hinzudeuten, daß für die nächste Zeit wenigstens Neuerrichtungen von Chlorfabriken nicht zu erwarten sind; der Bedarf an Chlorkalk steigt nur in sehr geringem Maße, während der Bedarf an Ätznatron naturgemäß erheblich wächst. Das führt zu einer Vermehrung der Ammoniaksodafabriken,[6] da ein neuer, wirklich großer Absatz für Chlor

1) 8. Band der Monographien über angewandte Elch., Wilhelm Knapp, Halle a. S. (1903).

2) Paris, Gautier-Villars.

3) Mailand bei Hoepli, 1904.

4) Nach Chemikerz. **1904**. 393.

5) Chemikerz. **1904**. 223, 251, 1117.

6) Eine sehr gute Schilderung der Verhältnisse des Chlorkalkmarktes im Jahre 1903 s. K. Rensch, Chemikerz. **1904**. 422.

noch nicht gefunden ist, bezw. erst in den Anfängen steckt. Die Tetrachlorkohlenstofffabrikation hat sich nicht merklich vergrößert und die Acetylentetrachloriderzeugung ist erst im Werden.

Über die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre schrieb A. Neuburger.[1] Dieser Aufsatz enthält fast nichts, was den Lesern des Jahrbuches oder Z. Elch. unbekannt wäre. Er berichtet über: Diaphragmenverfahren — Quecksilberverfahren — Glockenverfahren — Acker-Prozeß — Vakuumverfahren — Kälteverfahren — direkte Erzeugung von Hypochloriten aus Kochsalz — Chlorate — Perchlorate — wissenschaftliche Arbeiten — Allgemeines. — Richtiggestellt sei: das Vakuumverfahren von W. Barnes[2] und das Kälteverfahren von Cohu und Geisenberger[3] sind total unmögliche Dinge (S. 1476). — Ebenda ist gesagt: „Acker setzt seinen Ofen in der Weise in Tätigkeit, daß er einen sehr starken elektrischen Strom von niedriger Spannung verwendet und alle Schwankungen vermeidet." Das stimmt nicht, und wo hindurch sollte man wohl, wenn der App. kalt ist, Strom schicken, als durch die Elektroden und das hiermit kurzgeschlossene Kathodenblei? Höchstens könnte man sagen: Acker verwendet einen elektrischen Strom von hoher Spannung, indem er die Beschickung in einem Lichtbogen zwischen Kohleanoden und Bleikathoden einschmilzt. Aber alles das ist nicht richtig, denn Acker, dessen Unternehmen, wie neue Nachrichten lauten, in guter Entw. begriffen ist, heizt einfach anfangs seinen App. von außen an. — Die S. 1479 erwähnte Platinelektrode von Martin darf nicht mit den Worten: „insofern etwas überholt" bezeichnet werden, denn sie ist praktisch nicht verwendbar. Außerdem ist es ganz unrichtig zu sagen: „daß gute Graphitelektroden wohl die Konkurrenz mit den Platinelektroden aufzunehmen vermögen." — S. 1438 ist von dem Hargreaves-Prozeß gesagt: „besonders interessant ist, daß Kathode und Diaphragma zu einem Ganzen verbunden sind." Das ist mißverstanden, denn dieser Umstand ist das Wesentliche des Prozesses und nicht bloß etwas Interessantes. — S. 1446 ist es unrichtig vom Rhodin-Prozeß zu sagen, er arbeite mit 90% Ausbeute an elektrischer Energie. Man darf doch nur sagen: in Amperestunden.

Ein interessanter Fall einer Chlor-Knallgasexplosion und neue Maßregeln zur Bekämpfung der Chlorakne in den Chlorfabriken wurden im Jahresbericht für 1903 von der Gewerbeinspektion Merseburg erwähnt.[4]

---

1) Z. angew. Chem. **1904**. 1437, 1473.
2) Vgl. z. B. Jahrb. **9**. 474, 568.
3) Vgl. Z. Elektroch. **7**. 925.
4) Chemikerz. **1904**. **907**.

Für die Technik sehr interessante Notizen über die Unterschiede bei der Elektrolyse von Chlorkalium- und Chlornatriumlsgg. veröffentlichte F. Winteler.[1]

Über die Bildung und Konstitution von Chlorkalk s. N. Tarugi.[2]

Chlorverwertung. Das D. R.-Pat. Nr. 157043/4, das Engl. Pat. Nr. 14342 von 1903 des Konsortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg und das Franz. Pat. Nr. 335496 mit zwei Zusätzen sind identisch mit dem im Jahrb. **10**. 785 erwähnten Verfahren zur Darstellung und Trennung von Salz- und Schwefelsäure von P. Askenasy und M. Mugdan.[3] Dieselbe Firma erhielt das D. R.-Pat. Nr. 154657[4] auf ein Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man das in bekannter Weise aus C_2H_2 und $SbCl_5$ gebildete Rk-produkt abwechselnd mit Chlor und Acetylen behandelt, sowie durch die Ausführungsform dieses Verfahrens, darin bestehend, daß man in die zirkulierende Fl. an versch. Stellen gleichzeitig Chlor und Acetylen in der Weise einleitet, daß die beiden Gase sich nicht mischen. Das Acetylentetrachlorid eignet sich wegen seiner Billigkeit zur Fett-extraktion, zum Lösen von Harzen, Ölen usw.

C. Kellner, Herstellung von Cellulose.[5] Er sättigt Holz mit Alkalilsg, oxydiert danach die Lignine und macht sie in Wasser oder in schwacher Alkalilsg. lsl., indem er das zu behandelnde Material mit Chlor sättigt und rasch mit Wasser auswässert, bevor Oxycellulose und chlorierte Produkte entstehen können.

H. Kindscher[6] will Stärke durch Behandeln mit Chlorgas wasserlsl. machen.

Das Verfahren des D. R.-Pat. Nr. 150226 von H. Ditz und M. B. Margosches zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure mit Luft oder Sauerstoff ist wohl nur von lokaler Bedeutung.[7]

J. Swinburne erzählte[8], daß die Castner-Kellner Co. Chlorzink nach der von ihm erfundenen Methode der Behandlung sulfidischer Zinkerze ohne vorhergehende Röstung mit Chlor erzeugt. (Siehe auch Trans. Elch. Soc. **6**. 90.)

---

1) Elektroch. Z. **1904**. 391.
2) Chem. Centr. **2**. 1531 (1904).
3) Chemikerz. **1904**. 1052.
4) Ib. **1904**. 1029.
5) Am. Pat. Nr. 773941; Elch. Ind. **2**. 505; Chemikerz. **1904**. 1132; Rev. des Prod. Chim. **1903**. 356; vgl. Jahrbuch **10**. 485.
6) D. R.-Pat. Nr. 149588; Chemikerz. **1904**. 329.
7) Chemikerz. **1904**. 346.
8) Chemikerz. **1904**. 997; Elch. Ind. **2**. 404.

F. Winteler besprach in übersichtlicher Weise[1] die Verwendung von Chlor für: Chlorkalk — Entzinnung von Weißblech — Chlorschwefel — Chlorphosphor — Bleisuperoxyd — Essigsäureanhydrid — Chloroform — Chlorat — Chloressigsäuren — Chlormethyl — Chloräthyl — Monochlorbenzol — Paradichlorbenzol — Paradichloranilin — Benzalchlorid und Metachlorbenzaldehyd.

Hypochlorite.

G. J. Atkins and Oxychlorides Ltd. ließen sich die längst bekannte Tatsache als ihre Erfindung patentieren, daß Zusatz von Alkali, Kalk oder Borax die Haltbarkeit von Hypochloritlsgg. erhöht.[2]

Über eine neue Art der Darst von Natriumhypochlorit s. J. T. Conroy, J. H. Shores und United Alkali Co.[3]

Über die Hypochloritappp. der E. A. vorm. Schuckert und Co. in Nürberg gibt ein Prospekt dieser Firma alle erforderliche Auskunft. Die Firma garantiert mit ihren Appp. bei einmaligem Durchfluß der Kochsalzlsg. eine Stärke der Lauge von 20 g bleichendem Chlor im l, entsprechend 5° Bé bei Chlorkalklsg. Der Energiebedarf pro Kilo aktives Chlor beträgt:

7	Kw.-Std. bei	10%	Salzlsg. in Form einer Lauge v.	20	g Cl i. l. m.	5 – 5,3	kg Salz pr. Kilo Cl
6	„ „	15 „	„ „ „ „ „ „	20	„ „ „ „ „	7,5 – 8	„ „ „ „ „
5	„ „	10 „	„ „ „ „ „ „	10–12	„ „ „ „ „	10 – 10,5	„ „ „ „ „
4,5	„ „	15 „	„ „ „ „ „ „	10–12	„ „ „ „ „	15 – 16	„ „ „ „ „

Für die Textilbleiche genügen zum Ersatz von 1 kg Chlorkalkchlor, enthalten in 3 bis 3,3 kg Chlorkalk, erfahrungsgemäß höchstens 0,75 kg Elektrolytchlor.

Wie sich die Kosten der Elektrolytbleiche mit Schuckert-Apparaten gegenüber denjenigen der Chlorkalkbleiche stellen, ist aus folgendem der Praxis der Textilindustrie entnommenen Beispiel zu ersehen:

Eine Bleiche brauchte bisher täglich 54 kg Chlorkalk. Der Chlorkalk wird gewöhnlich mit 35% (110°) bezogen, verliert aber bekanntlich in der Regel bald an Chlor, so daß im Mittel guter Chlorkalk im Faß zu $33\frac{1}{3}$% angenommen werden kann. Diese Menge Chlorkalk, welcher also 18 kg Chlor entspricht, kostete loko Fabrik 7,60 Mk. Wegen der unvermeidlichen Verluste beim Lösen erhält man aus den 18 kg Chlor tatsächlich nur 16 bis 17 kg wirksames Chlor. Diese 16 bis 17 kg wirksames Chlorkalkchlor werden durch

1) Elch. Ind. 2. 339; s. ebenda 335.
2) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1088.
3) Chemikerz. **1904**. 21; Engl. Pat. Nr. 18947 von 1902.

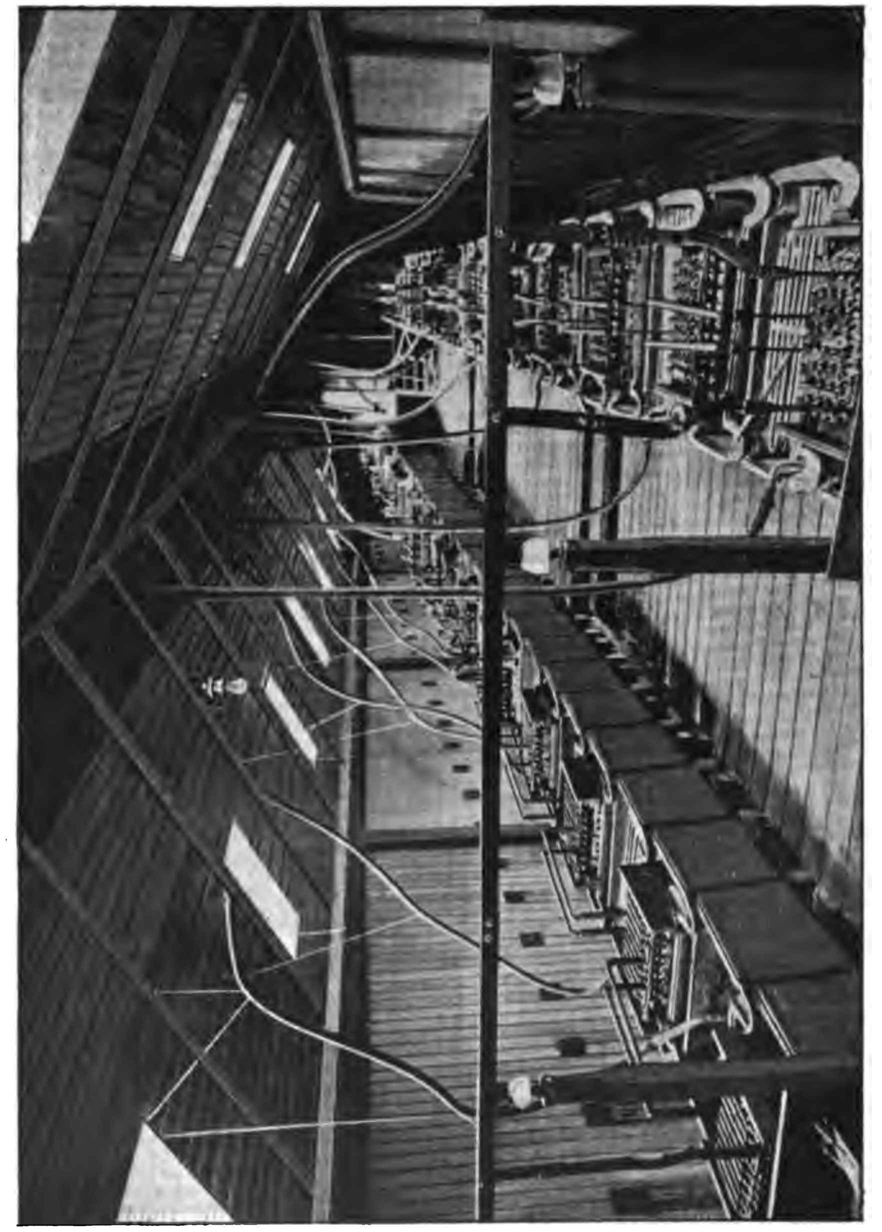


Fig. 137. Schuckert-Anlage zur Erzeugung der Bleichlsg. für die Bleiche von 15000 kg Zellulose täglich. Seit 1900 in ungestörtem Dauerbetrieb (Tag- und Nachtbetrieb).

12,7 bis 13 kg Elektrolytchlor ersetzt. — 13 kg Elektrolytchlor benötigen 13 × 7 Kw.-Std. = 91 Kw.-Std. (oder bei 110 Volt und zehnstündigem Betrieb 83 Amp.). Gleichzeitig braucht man per kg Chlor 5,3 kg Salz, also 13 × 5,3 = 69 kg.

91 Kw.-Std. = 136 mech. PS-Std. à 3 Pfg.	4,10 Mk.
69 kg Salz à 2 Pfg.	1,30 „
	5,40 Mk.

Es verbleiben also zur Amortisation und Verzinsung
7,60 Mk.
— 5,40 „

2,20 Mk. oder ca. 20 % der Anlagekosten bei 300 Arbeitstagen. Die Bedienung ist dieselbe wie bei Chlorkalkbleiche, fällt also bei einem Vergleiche aus der Rechnung.

Wo bisher Bleichlauge (Natriumhypochloritlsg.) durch Umsetzen von Chlorkalklsg. mit Soda hergestellt wird (Eau de Javelle usw.), ist der Vorteil der Erzeugung der Lauge mittels des elektrischen Stromes noch weit erheblicher.

Das gleiche gilt für das als Bleichmittel öfters benutzte sogenannte Chlorozon, welches auf ähnliche Weise, d. h. durch Umsetzen von Chlorkalk mit Soda hergestellt ist und keine andere wirksame Substanz enthält, als die elektrolytisch hergestellte Lauge.

Als ein Beispiel für die Kosten der Elektrolytbleiche gegenüber der Clorkalkbleiche in der Papier- (Zellulose-) Branche sei folgendes erwähnt:

Eine Papierfabrik benötigte bisher täglich (24 Stunden) 1000 kg Chlorkalk.

1000 kg = (nach dem vorigen) 300 kg wirksames Chlor = 300 kg Elektrolytchlor.

300 kg Elektrolytchlor erfordern bei Anwendung 10prozent. Salzlsg.:

300 × 7 Kw.-Std. = 2100 Kw.-Std. oder bei 24stündigem Betrieb 87,5 Kw. = 131,5 mech. PS bei einem gleichzeitigem Salzverbrauch von 300 × 5,3 = 1600 kg.

2100 Kw.-Std. = 3150 mech. PS-Std. à 2 Pfg. (Sauggasanl.)	63 Mk.
1600 kg Salz zu 1,50 Mk. per 100 kg	24 „
Bedienung	3 „
	90 Mk.

Der Chlorkalk wurde eingekauft zu 13,50 Mk. per 100 kg, kostet also im vorliegenden Falle 135 Mk., so daß für Amortisation und Verzinsung noch ein Betrag von 45 Mk. verbleibt = ca. 40 bis 45 % der Anlagekosten bei 300 Arbeitstagen.

Aus den beiden Beispielen für die Textil- bezw. Zellulosebleiche ist zu ersehen, daß, abgesehen von den sonstigen großen Annehmlichkeiten der Elektrolytlauge gegenüber dem Chlorkalk, das

Bleichen mit ersterer in der Textilindustrie auch dann noch wesentlich billiger kommt, wenn der Kraftpreis relativ hoch (3 Pfg. per PS-Std.) und auch der Salzpreis nicht gerade niedrig ist. (In Deutschland kann man im allgemeinen 1,5 bis 2 Pfg. pro kg rechnen, in unmittelbarer Nähe eines Salzlagers 0,9 Pfg., deutsches Salz in Skandinavien 2 Pfg.) Für die Bleiche von Zellulose, Papier u. dergl. ergibt sich der Schluß, daß bei einigermaßen billiger Kraft (in neuerer Zeit verwendet man gern Sauggasbetrieb, bei welchem die PS-Std. garantiert zu 2 Pfg. erhältlich ist), ganz besonders aber bei Vorhandensein von Wasserkraft sich durch Anwendung von Elektrolytlauge statt Chlorkalk eine erhebliche Ersparnis erzielen läßt.

Der Kraftverbrauch für die Elektrolytbleiche wird sich in der Textilbranche in der Regel zwischen 5 und 30 mech. PS bewegen; für die Papierindustrie bewegt sich der Kraftbedarf in der Regel zwischen 30 und 150 mech. PS;. in der Zellulosebleiche ist er häufig erheblich höher. (Mit dem Schuckert-Apparat sind beispielsweise schon Anlagen bis zu 400 PS installiert worden.)

Im ganzen waren bis Ende 1903 für Elektrolytbleiche mit Schuckert-Apparaten installiert rund 930 mech. PS, und zwar:

für Zelluloseindustrie rund 650 PS (Natron- u. Sulfitzellulose),
„ Textil- „ „ 280 „

B. Fraas publizierte in der Färberzeitung **1904**. 69 einen höchst interessanten Artikel über die Kosten der Elektrolytbleiche im Vergleich zur Chlorkalkbleiche, aus welchem die Vorzüge der ersteren zur Evidenz hervorgehen.[1] — Eine Abbildung und Beschreibung der bekannten Elektrolyseure von Haas und Öttel s. Ind. élch. **1904**. 36.

Das Am. Pat. Nr. 747234 von M. Ruthenburg, Bleichprozeß, ist fast identisch mit dem im Jahrbuch **10**. 788 erwähnten Am. Pat. Nr. 739448. Der zu bleichende Stoff wird durch den Elektrolyseur selbst hindurchgezogen.[2]

Über die Hypochloritbildung aus Kochsalzlsg., den Einfluß eines Alkalizusatzes, der Stromdichten, der Anoden (PbO_2, Ni, Pt, Fe) s. S. S. Sadtler, Elch. Ind. **2**. 96.

J. B. C. Kershaw berichtete in London El. Rev. **53**. 1015[3] über die Schoopschen in Pfronten (Bayern) erzeugten Bleichapparate und über diejenigen von G. J. Atkins. — Näheres über die von P. Schoop zur Ausnützung seiner Erfindungen begründete G. m. b. H. s. Elch. Techn. **1904**. 181.

1) Siehe auch J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 320.
2) Elch. Ind. **2**. 70; El. World **42**. 1058. 3) Vgl. Elch. Techn. **1904**. 20.

Das Am. Pat. Nr. 756745 von A. A. Vogelsang zum elektrolytischen Bleichen von Baumwolle usw.[1] ist inhaltlich mit den im Jahrbuch **9**. 631 beschriebenen Patenten identisch.

Chlorate, Perchlorate.

Die Erscheinungen, welche A. Brochet bei der Elektrolyse von Chlorsäure und Chloraten mit Kupferanoden beobachtete, sind bereits S. 467 beschrieben.[2]

Auf Grund vorgekommener Unfälle hat das französische Handelsministerium eine Rundfrage erlassen, welche sich mit der Handhabung von Kaliumchloraten beschäftigt. Näheres s. Chemikerz. **1904**. 1056.

Eine Untersuchung über die gleichzeitige Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach dem Verfahren von K. J. Bayer veröffentlichten L. Friederich, Ed. Mallet und Philip A. Guye.[3]

Allgemeines über die Fabrikation der Chlorate s. J. W. Richards.[4]

Über die Kritik des D. R.-Pat. Nr. 153859 von Siemens & Halske A.-G. durch E. Foerster und E. Müller in einer Notiz Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen s. S. 483. Dieses Verfahren der S. & H. zur Darstellung von halogensauren Salzen (Chlorat) durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Fluorverbindungen zugesetzt werden.

Chlor und Alkali.

A. Diaphragmenverfahren.

A. Tardy und P. A Guye setzten ihre frühere Arbeit: Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride fort.[5]

C. Domar beschrieb die Anlage der Soc. des soudières électrolytiques in Gavette-Clavaux.[6]

Das Engl. Pat. Nr. 15212 von 1903, Kochsalzelektrolyse von J. Heibling, ist identisch mit dem im Jahrbuch **10**. 805 beschriebenen Franz. Pat. Nr. 330807.

1) Elch. Ind. **2**. 205; Elch. Tech. **1904**. 80.

2) Vgl. hierzu auch die wichtige Arbeit von T. H. Burrows, Chem. Centr. II, 76 (1904).

3) Chemikerz. **1904**. 763. Ebenda ist angegeben, daß zur Schwellenimprägnierung in Mitteleuropa 4500 t Zn_2Cl_2 verbraucht werden.

4) Elch. Techn. **2**. 5.

5) S. S. 468. Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 869; Elch. Ind. **2**. 66; Chem. Centr. **2**. 292 (1904), ebenda **1**. 566.

6) L'éclairage électrique **38**. 166.

F. von Kügelgen und H. Danneel[1] bringen bei der Kochsalzelektrolyse in den Kathodenraum Metalloxyde, z. B. Zinnoxyd, und gewinnen so neben Alkali die entsprechenden Metalle.

C. Kellner[2] drückt die Kochsalzlösung von dem Anoden- in den Kathodenraum durch das zweckmäßig mit $BaSO_4$ bedeckte Diaphragma mit einer etwas größeren Gschw. als der die Stromausbeute verhindernden Diffusion der Hydroxylionen entspricht. Bei zu großer Durchlässigkeit des letzteren kann man es mit Glas usw. partiell bedecken. Zu seiner Unterstützung wird es auf gelochte Metallbleche gelegt. In demselben Patent wird eine filterpressenähnliche Anordnung des Elektrolyseurs sowie eine besondere Methode der Verwendung bipolarer Elektroden im gleichen App. beschrieben.

H. Koller und P. Askenasy erfanden eine Zirkulationseinrichtung zwecks kontinuierlicher Auswaschung der von ihnen verwandten Diaphragmen, insbesondere solche aus Seife zwecks möglichster Verringerung der aus dem Katholyten noch dem Anolyten diffundierenden Alkalimengen. Zu dem Behufe ist das Diaphragma parallel zu seinen Begrenzungsflächen mit schmalen, zueinander parallel gelagerten Kanälen durchsetzt, in welchen frischer Elektrolyt kontinuierlich in der Richtung vom Anoden- zum Kathodenraume hin zirkuliert.[3]

Das im Jahrb. **10**. 804 erwähnte elektrolytische Verfahren der Soc. Savon frères et Co., Franz. Pat. Nr. 330 924 ist in L'ind. élch. **1904**. 23 u. 29 genau beschrieben. Auszugsweise läßt sich das Verfahren leider nicht wiedergeben.

B. Quecksilberverfahren.

E. A. Ashcroft, Darstellung von Alkalimetallen.[4] Zunächst wird Kochsalzlsg. mit einer Quecksilberkathode elektrolysiert und das gebildete Amalgam als Anode in einem geschmolzenen Elektrolyten unter dem Siedepunkt des Quecksilbers, zweckmäßig in einem molekularen Gemisch von KOH und NaOH, das bei 200° C. schmilzt oder in Natriumamid usw. zwecks Gewinnung von Alkalimetall benutzt. Als App. wird der des Engl. Pat. Nr. 12 377 empfohlen.

---

1) Am. Pat. Nr. 771646, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1035.

2) Engl. Pat. Nr. 20889 von 1903; Franz. Pat. Nr. 335333; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 24; Elch. Techn. **1904**. 3.

3) Engl. Pat. Nr. 23151 von 1903, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 24, Elch. Techn. **1904**. 3; identisch mit Franz. Pat. Nr. 336213.

4) Engl. Pat. Nr. 17640 von 1903, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 904, Chemikerz. **1904**. 1212.

H. S. Blackmore, elektrolytischer Apparat.[1] Dieser App. unterscheidet sich nur in ganz unerheblichen, konstruktiven Einzelheiten von den gebräuchlichen Amalgamappp., so daß Ref. auf eine Beschreibung verzichten kann. Die wesentlichste Neuerung der Konstruktion besteht darin, daß das Quecksilber in der Amalgamzers-zelle durch geeignete angebrachte Zwischenwände im Zickzackweg zu fließen gezwungen ist.

Das Verfahren des elektrolytischen Apparates von A. Brichaux (Solvay Process Co.) ist mit dem im Jahrb. **10**. 801 beschriebenen identisch und wird in einem ähnlichen als dem in der Z. Elch. **7**. 926 abgebildeten App. ausgeführt.[2]

Die Fabrikation der Castner electrolytic Alkali Co. ist L'ind. Elch. **1904**. 28 nach der im Jahrb. **9**. 642 angeführten Quelle beschrieben.

Die Quecksilberzelle von F. E. Elmore ist mit rotierenden Elektroden ausgestattet, welche innerhalb zweier konzentrischer, hintereinander geschalteter, ein- oder mehrkammerigen Zellen sich befinden, in deren einer eine fließende Quecksilberschicht als Kathode, in der anderen als Anode dient und ist nach dem Wortlaut des Patentanspruches dadurch gekennzeichnet, daß die Zentrifugalkraft zur Bildung dieser Quecksilberelektroden und zur Beförderung des Quecksilbers aus der inneren nach der äußeren Zelle ausgenutzt ist, indem Quecksilber auf das untere Ende der inneren Fläche einer Elektrode der inneren Zelle geleitet und nach Aufsteigen und Verteilen an der inneren Elektrodenfläche auf das obere Ende der inneren Fläche einer Elektrode der äußeren Zelle überfließen gelassen wird. Die Patentschrift des D.R.-Pat. Nr. 156196 beschreibt diesen Kochsalzelektrolyseur folgendermaßen. (Der die Bewegungseinrichtung durch eine Unipolardynamo betreffende Teil ist. fortgelassen.)

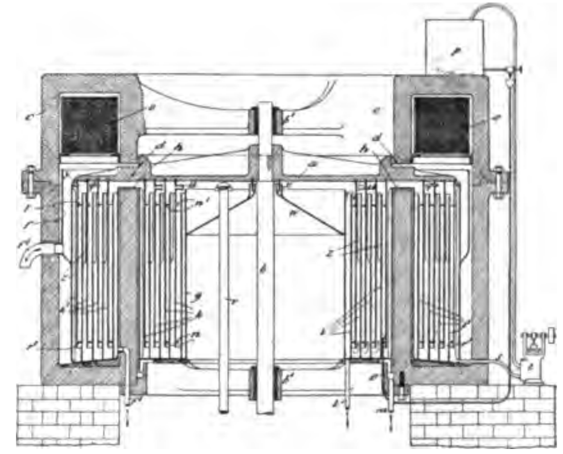
Der unter der Wicklung *e* befindliche Teil des Magnetgehäuses *c* enthält einen ringförmigen Elektrolytbehälter *f*. Ein zweiter Elektrolytbehälter *g* befindet sich zwischen Welle *b* und Gehäuse *c*. Die Behälter *f* und *g* sind von dem Gehäuse entsprechend isoliert und miteinander durch Leiter *h* verbunden. Die feststehenden Elektroden *i*, i^1 bestehen aus konzentrischen Zylindern, die mit dem Boden der Behälter verbunden sind und letztere in eine Anzahl von

---

1) Am. Pat. Nr. 759798; Elch. Ind. **2**. 239; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 613, 987; Elch. Techn. **1904**. 94; Franz. Pat. Nr. 343047.

2) Abb. u. Beschreibung Elch. Ind. **2**. 505. — Das Am. Pat. Nr. 742864, Quecksilberverfahren von E. Hannon ist identisch mit dem Z. Elektroch. **7**. 926 beschriebenen D.R.-Pat. Nr. 104900 der Solvay-Gesellschaft.

Kammern teilen. Die rotierenden Elektroden k, k^1 sind gleichfalls zueinander konzentrisch und mit den Enden des Ankers a fest und leitend verbunden. Wenn der Anker a gedreht wird, so fließt je nach der Stromrichtung in der Wicklung e und der Drehrichtung der Welle b der Strom von Anker durch die Zylinder k' (Anoden), den Elektrolyten im Behälter f zu den Zylindern i' (Kathoden), die leitende Verbindung h, die Zylinder i (Anoden), den Elektrolyten im Behälter g, die Zylinder k (Kathoden) und zu dem andern Ankerende zurück, oder aber es ist der umgekehrte Stromlauf vorhanden.


Fig. 138.

Wenn es sich nun beispielsweise darum handelt, Ätznatron und Chlor durch Elektrolyse von Sole zu erzeugen, so wird die Sole durch ein Rohr l in die innerste Abteilung des Gefäßes g eingeleitet, von wo sie durch alle übrigen Abteilungen in Richtung der in Fig. 138 auf der rechten Seite gezeigten Pfeile fließt, wonach sie dann schließlich durch ein Rohr m abfließt, um von neuem gesättigt zu werden. In das äußere Gefäß f wird durch ein Rohr f^1 Wasser geleitet, welches durch ein zweites Rohr f^2 abfließt.

Die innere Fläche jeder der herabhängenden Zylinder k ist mit zwei horizontalen Flanschen oder Ringen versehen, von denen der eine n sich nahe der Unterkante, der andre n^1 sich nahe der Oberkante des Zylinders befindet. Auf die unteren Flanschen wird Quecksilber von einem Gefäß p her durch ein Rohr o geleitet. Unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft breitet sich das Quecksilber auf den Zylindern k nach oben hin aus und tritt schließlich auch über den oberen Flansch n^1 hinweg, letzteres aber erst dann, nachdem das Quecksilber, das ja zunächst durch den Flansch n^1 zurückgehalten wird, eine Schicht von gewisser Dicke auf den Zylindern k gebildet hat. Nahe am oberen Ende der Zylinder k tritt das Quecksilber durch Röhrchen q (Fig. 139) aus und gelangt durch die Durchbrechung d des Magnetgehäuses hindurch unter den oberen

horizontalen Flansch r der inneren Fläche eines Zylinders k^1. Das Quecksilber fließt dann auf der betreffenden Fläche herab und gelangt über einen unteren Flansch r^1, der etwas schmaler als der obere ist. Schließlich tritt das Quecksilber durch ein Rohr s zu einer Pumpe t, die es wieder nach oben in das Gefaß p befördert, worauf der beschriebene Kreislauf des Quecksilbers von neuem beginnt.

Es muß bemerkt werden, daß, um den beschriebenen Kreislauf zu erzielen, es nicht unbedingt notwendig ist, zwei Flanschen nach Art von r und r^1 zu verwenden, vielmehr ist in der Regel der untere Flansch allein schon genügend. Auch der untere Flansch an der Zuleitungsstelle des Quecksilbers kann unter Umständen in Wegfall kommen, und empfiehlt es sich dann, die Elektroden k^1 nicht ganz genau zylindrisch, sondern etwas kegelförmig nach oben sich erweiternd herzustellen, um das Aufsteigen des Quecksilbers zu begünstigen.

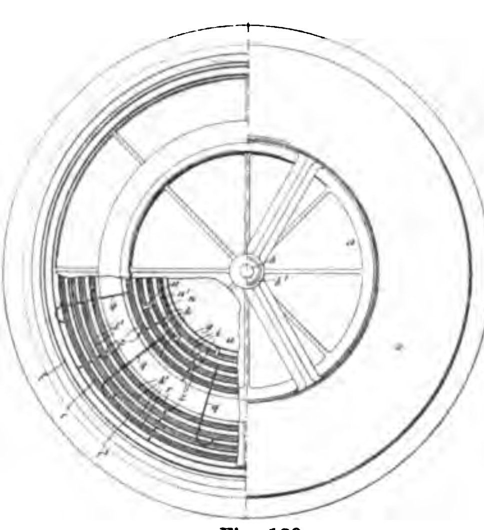


Fig. 139.

Um das Hindurchtreten des Elektrolyten durch die Rohre q, welche die inneren rotierenden Elektroden k^1 mit den äußeren k verbinden, zu verhindern, sind die Rohre q, wie aus Fig. 139 zu ersehen, an ihren äußeren Enden U-förmig gekrümmt, so daß das spezifisch schwerere Quecksilber, stets die gekrümmten Enden ausfüllend, einen Verschluß bildet. Um dem Rotieren des Elektrolyten in den Behältern f und g entgegenzuwirken, sind an den feststehenden Elektroden i und i^1 lotrechte oder geneigte Längsrippen z vorgesehen.

Angenommen, die Drehrichtung des Ankers a sei eine solche, daß die Zylinder k die Kathoden bilden, so geht die Elektrolyse in folgender Weise vor sich:

Das Chlornatrium in dem Behälter g wird zersetzt. Das Natrium setzt sich auf dem Quecksilber ab und löst sich in demselben auf. Das Gemisch von Quecksilber und Natrium steigt an den Kathoden k in die Höhe, während gleichzeitig Chlorgas an den Anoden frei wird, die hier durch die feststehenden Zylinder i gebildet werden. Das Chlorgas geht durch kurze Röhren u (Fig. 139) von Abteil zu Abteil

und wird schließlich durch ein Rohr *v* abgesaugt. Dieses Rohr mündet oberhalb eines Kegels *w* (Fig. 138), der den mittleren Raum des Gefäßes *g* nach oben hin abschließt und an seinem Hals und Kopf mit einem Ölverschluß *x* versehen ist. Das natriumhaltige Quecksilber gelangt durch die Röhren *q* in der beschriebenen Weise zu den rotierenden Zylindern k^1, die hier die Anoden bilden; in der zweiten Zelle *f* wird das Natrium in Ätznatron verwandelt, wobei Wasserstoff an den Kathoden i^1 entwickelt wird, der dann durch Öffnungen *y* nach außen in die Atmosphäre entweicht.

Es wird hervorgehoben, daß der Aufbau der Dynamo und die direkte Verbindung der Elektroden mit dem Dynamoanker keinen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, welch letztere vielmehr in erster Linie in der Erzeugung von Quecksilberelektroden unter Ausnutzung der Fliehkraft und in zweiter Linie in der besonderen Anwendung der Quecksilberelektroden bei der Alkalisalzelektrolyse besteht. Es ist keineswegs erforderlich (wenn auch vorteilhaft), die Elektroden direkt mit dem Anker zu verbinden, vielmehr könnte der einer separat aufgestellten Dynamo beliebiger Art entnommene Strom den hintereinander geschalteten Zellen in beliebiger Weise, z. B. einfach durch an die Behälter *f* und *g* angeschlossene Leitungen, zugeführt werden. In letzterem Falle würde selbstverständlich die leitende Verbindung *h* der beiden Behälter entfallen.

Das D. R.-Pat. Nr. 148044 von P. la Cour, Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenen Alkaliamalgamen,[1] ist identisch mit dem im Jahrbuch 8. 514 beschriebenen Engl. Pat. Nr. 1783 von 1901.

Eine automatisch wirkende, die Zuflußgschw. des Amalgams aus dem Elektrolyseur in den Amalgamzersetzer regelnde Vorrichtung beschreibt das Franz. Pat. Nr. 334332 von R. E. de Romani.[2]

Der im Am. Pat. Nr. 748985 beschriebene App. zur Kochsalzelektrolyse von J. J. Rink ist identisch mit dem im Jahrbuch **9**. 641 erwähnten App. von la Cour und Rink.[3]

C. W. Röpper und W. E. Harman (American Electrolytic Co.), Apparat zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode. Ref. kann sich aus den ihm vorliegenden Auszügen des Am. Pat. Nr. 771833 kein klares Bild von der Wirkungsweise des App. machen und muß deshalb auf das Original verweisen.[4]

---

1) Chemikerz. **1904**. 326; Chem. Centr. 1. 553 (1904).
2) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 68.
3) Elch. Ind. 2. 111; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 119.
4) Elch. Ind. 2. 465; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1097; Elch. Techn. **1904**. 154.

C. Glockenverfahren.

Die wichtigen Studien von O. Steiner sind bereits S. 472 erwähnt. Zu der S. 473 erwähnten Polemik zwischen G. Adolph und O. Steiner s. noch Z. Elch. **10**. 832.

Nach Chemikerz. **1904**. 209 ist das Glockenverfahren von W. Bein auf das Salzbergwerk Neu-Staßfurt übertragen worden. (D. R.-Pat. Nr. 142245. Der Aussiger Verein hat das Verfahren für Österreich erworben.)

D. Acker-Verfahren und Diverses.

In Elch. Ind. **2**. 384 und 434 sind die ältern Am. Pat. von C. E. Acker, Nr. 623691, 623692, 649565, 674691, 687709 und 623693, auszugsweise wiedergegeben. — Die Acker-Process Co. korrigiert in El. Rev. **44**. 749[1] die Angaben eines Artikels von Kershaw, welcher falsche Angaben über die Leistungsfähigkeit ihres Unternehmens enthält. Sie produziert täglich 12 t Ätznatron und 20 t Chlorkalk.

Dem Acker-Verfahren schließt sich an die Schmelzflußelektrolyse von H. S. Blackmore.[2] Ein wesentlicher Unterschied gegen das Acker-Verfahren ist nicht zu konstatieren. Was an neuem hinzugefügt ist, muß als ungeschickt bezeichnet werden, z. B. das zwischen dem Schmelzfluß und der Bleikathode befindliche, durch ein Drahtnetz zusammengehaltene Diaphragma aus Magneteisenerzstücken und die Zers. der Bleinatriumlegierung, nicht wie bei Acker durch einen Dampfstrom, sondern durch einen Ätznatronstrom, so daß Natriumoxyd und Wasserstoff entsteht. Diese Zers. soll dadurch erleichtert werden, daß sich an der Stelle des Zusammentreffens von Ätznatron und Bleilegierung Magnetit- oder Ferrosiliciumstücke befinden, welche mit der Bleilegierung im Ätznatronfluß ein Primärelement bilden, in welchem das Natrium die Lsg-elektrode darstellt. Daß das Patent auf eine Umgehung des Acker-Verfahrens hinausläuft, kann man daraus ersehen, daß Blackmore das Natriumoxyd, welches erst bei starker Rotglut schmilzt, durch Heber abziehen will, während Acker bekanntlich bei viel niedrigerer Temp. arbeitet.

In Elch. Ind. **2**. 43 steht ein Auszug aus dem Am. Pat. Nr. 448541 von 1891 von T. Parker und A. E. Robinson.

---

1) Z. Elch. **10**. 646.

2) Am. Pat. Nr. 759799; Elch. Z. **2**. 239; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. **613**; Elch. Techn. **1904**. 94.

Über das bereits im Jahrb. **10.** 805 erwähnte Verfahren zur elektrolytischen Bromgewinnung von H. Pemsel, D. R.-Pat. Nr. 145879, s. a. Chemikerz. **1904.** 208.

In Elch. Ind. **2.** 124 ist ein Auszug des Am. Pat. Nr. 692688 von 1902 von M. Meslans über dessen bekannten App. zur Fluorgewinnung zu finden.

Apparate für die elektrochemische Technik.

Diaphragmen.

Nähere Mitteilungen über die bereits[1] erwähnten alkalibeständigen Diaphragmen von Bernfeld u. Co. bringt nach einer Broschüre der Firma die Z. Elch. **10.** 48. Danach ist der Wid. $^1/_{10}$ desjenigen der Pukalldiaphragmen.

Auf einer Versammlung der Am. Electrochem. Co. machte E. A. Byrnes[2] Angaben über seine Magnetitdiaphragmen für Chloralkalielektrolyse.[3] Danach wird Magnetit in Form eines feinen Pulvers zwischen Holzwänden verwandt. In Pulverform leitet nämlich der Magnetit schlecht, gut dagegen in kompaktem Zustande. Auch gegen geschmolzenes Alkali ist er unempfindlich. Ebenso bewährt sich fein verteiltes Blei und Kohle.[4]

F. M. Perkin[5] stellt Diaphragmen in der Weise her, daß er zwei perforierte (glasierte oder unglasierte) Porzellanzellen ineinander steckt und den Zwischenraum mit Asbest, Filtrierpapier, Nitrocellulose oder dergl. ausfüllt.

Auf die interessanten Abhandlungen mathematischen Inhalts von P. A. Guye[6] über die Theorie der Vorgänge bei der Chloralkalielektrolyse, insbesondere bei Anwendung von Diaphragmen, kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

1) Jahrbuch **10.** 829.
2) Z. Elch. **10.** 133.
3) Vgl. Jahrbuch **10.** 829.
4) Über die Theorie solcher metallischer Diaphragmen, vgl. Jahrb. **10.** 384.
5) Elch. Ind. **2.** 376; Elch. Ind. **10.** 468.
6) J. Soc. Chem. Ind. **23.** 869; J. chim.-phys. **2.** 79 (1904); vgl. Jahrbuch **10.** 455.

Elektroden.

„Neuere Fortschritte in der Fabrikation künstlicher Kohlen" bespricht Zellner.[1]

Beim gewöhnlichen Brennen der Kohlen ist es schwierig, die Temp. gleichmäßig zu steigern, so daß die Gegenstände sich werfen und reißen. Nach E. Goodrich Anderson[2] hat demgegenüber die elektrische Erhitzung den Vorteil, daß die Temp. gleichmäßig und auf jede Höhe gesteigert werden kann. Die Kohlen werden in ein Wid.-material aus körniger Kohle, welcher event. Si beigemengt wird, eingebettet und zwar mit ihrem längsten Durchmesser senkrecht zur Stromrichtung.

G. J. Atkins[3] ordnet nach dem Am. Pat. Nr. 753819 die Kohleelektrode auf einem stromführenden Metallblech an und legt, um letzteres vor dem die Poren der Kohle durchdringenden Elektrolyten zu schützen, eine Schicht von Kohlepulver und Mineralöl zwischen Kohle und Metall. — Nach Am. Pat. Nr. 754114 desselben Erfinders werden zur Verhütung des Zerfalls der Kohlen diese mit Paraffin, Wachs oder geeigneten Ölen oder dgl. getränkt und dann der Einwirkung der Luft bezw. des Stromes ausgesetzt, wodurch die die Poren erfüllenden Materialien in unangreifbare und nicht schmelzbare Stoffe übergeführt werden sollen.

Eine konstruktive Anordnung der Kohlenanoden für Elektrolyse geschmolzenen Chlornatriums beschreibt C. E. Acker's Am. Pat. Nr. 743410.[4]

C. L. Collins bespricht in einer mit vielen Abbildungen versehenen Abhandlung[5] die vielseitige Verwendbarkeit der leicht bearbeitbaren Graphitelektroden.

G. Cornaro[6] stellt Elektroden aus gepulverten Metallen oder Nichtmetallen untermischt mit metallischen oder nichtmetallischen Oxyden, Sauerstoffsalzen usw. her.

Über Elektrodenverbb. mit Hg-Kontakten in elektrolytischen Goldgewinnungsanlagen in Südafrika macht A. v. Dessauer[7] Angaben.

Einen Hg-Kontakt für Elektroden beschreibt auch das Am. Pat. Nr. 768175 von O. P. Fritchle.[8]

1) Elektrot. Z. **25**. 999, Z. angew. Chem. **17**. 499.
2) El. World **43**. 176, Am. Pat. Nr. 749498.
3) El. World **43**. 526, Elch. Ind. **2**. 150, vgl. Jahrb. **8**. **496**, **10**. 831.
4) Elch. Ind. **2**. 34. s. Jahrb. **10**. 831.
5) Elch. Ind. **2**. 277.
6) Engl. Pat. Nr. 22090 von 1904 id. mit Franz. Pat. Nr. 336817, J. Soc. Chem. Ind. **23**. 377. 7) Electroch. Ind. **2**. 257. 8) J. Soc. Chem. Ind. **23**. **904**.

A. Gradenwitz[1] gibt nachfolgende Tabelle über die physikalischen Eigenschaften und Angreifbarkeit versch. Kohlensorten bei Verwendung derselben als Anoden zur Hypochloritdarst.

Bezeichnung der Kohle	Vol. der Poren im Vergleich zu dem Gesamtvol. %	Proz.-Gehalt an Asche %	Bruchteil des Anodenstroms, der angewandt wurde für Erzeugung aktiven Sauerstoffs %	Zerstörung der Kohleanode %
Graphit von der International Acheson Co.	22,9	0,8	69	75
Graphit von der Carbone-Gesellschaft, Paris	23,2	3,0	54	16
Retortenkohle, sehr dicht und von blättriger Struktur	11,2	0,4	63	12
Retortenkohle, dicht und feinkörnig	12,6	2,3	52	24
Retortenkohle, weniger dicht	18,3	0,8	—	—
Künstliche Kohleanode, weich, aus einem Haas-Oettelschen Bleichapp.	22,2	1,8	61	20
Künstliche Kohleanode, sehr feinkörnig (Conradtys Kronenkohle)	21,1	2,3	56	27
Künstliche Kohleanode, ausnahmsweise hart	—	6,1	45	31
Künstl. Kohleanode, sehr hart, von Lessing	22,5	1,1	46	37
Künstliche Kohleanode, weich und leicht zu bearbeiten	27,8	4,2	44	41

Die Lebensdauer der Graphitelektroden ist dreimal so groß wie die amorpher Kohle.

Das D. R.-Pat. Nr. 154653 der General Electrolytic Parent Co. Ltd.[2] bespricht eine Anordnung zur Verb. von metallischen Leitern mit Kohleblöcken.

J. Hargreaves Engl. Pat. Nr. 19368 von 1902[3] beschreibt ein Verfahren, Kohlestücke durch metallische Verschraubung zu großen Stücken zu vereinigen.

J. J. Griffin will nach Am. Pat. Nr. 757036[4] Calciumcarbide als Elektrode in wäss. Lsgg. benutzen.

P. Héroult[5] erhöht die Leitf. von Kohleelektroden dadurch, daß er Ausbohrungen, welche die Kohle durchsetzen, mit Aluminium- oder Siliciumlegierungen ausgießt.

F. Greenfield[6] beschreibt eine neue Art Anoden zu befestigen.

1) Elektroch. Z. 11. 28.

2) Chem. Centr. 2. 1176 (1904).

3) Identisch mit Franz. Pat. Nr. 335010; J. Soc. Chem. Ind. 23. 68; vgl. Jahrb. 10. 831.

4) Siehe unter „Schwefelsäure".

5) Am. Pat. Nr. 773117; Elch. Ind. 2. 474.

6) Engl. Pat. Nr. 11579 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. 23. 493.

Von großer technischer Bedeutung sind die der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron geschützten Magnetitanoden für Chloralkalielektrolyse. Nach Franz. Pat. Nr. 334684 [1] werden Pyritabbrände oder andere Eisenoxyde genügender Reinheit im elektrischen Ofen geschmolzen, wobei ein gut leitendes Material entsteht. Die geschmolzene Masse wird in Formen gegossen.

Nach Am. Pat. Nr. 762227 von H. Blackmann wird auf Gußeisen eine genügend dicke Schicht magnetischen Oxydes in der Weise erzeugt, daß die Platte in einer Retorte auf 540 bis 650° erhitzt und darauf 8 bis 10 Stunden mit überhitztem Dampf behandelt werden. Man kann auch die Platten in geschmolzenen Salpeter tauchen, welcher etwas MnO_2 enthält.[2]

Eine Anordnungsweise dieser Elektrode im Bade beschreibt H. Blackmanns Am. Pat. Nr. 745412.[3]

Für Chloratelektrolyse verwendet P. Imhoff und United Alk. Co. Lim.[4] Anoden mit Pt-drähten überzogen, als Kathode Fe, Cu, C oder anders.

Auf die interessanten Beobachtungen von R. Luther und F. Brislee (s. im theoretischen Teil) über das Verhalten des Platins als Anode in HCl sei hinverwiesen.

Über die Art und Weise des Brennens von Kohlegegenständen im elektrischen Ofen macht E. F. Price[5] Angaben.

Elektrische Öfen.

Als das bedeutendste elektrochemische Hilfsmittel stellt sich der elektrische Ofen dar. Nahezu 100000 PS. liefern ihm heute schon die Energie, mit der Aufschließung neuer, vorteilhafter Kraftquellen wächst die Ausdehnung seiner Anwendungsfähigkeit stetig. Diese ist dort unbestritten, wo sich chemische Rkk. nur mit höchsten oder hohen Tempp. vollziehen lassen, die auf gewöhnlichem, nicht elektrischem Wege praktisch (d. i. bequem) nicht erreicht werden können. Aber auch auf den Grenzgebieten (z. B. Stahlgewinnung) wird die Anwendung des elektrischen Ofens wegen der Leichtigkeit, mit ihm hohe Tempp. bequem und konz. zu erzielen, mit jeder Verbilligung der Kraftkosten und mit jeder Verteuerung der Kohle sich ausdehnen.

1) Identisch mit Am. Pat. Nr. 758703; J. Soc. Chem. Ind. **23**. 119, 666.
2) Elch. Ind. **2**. 285.
3) Ib. **2**. 70.
4) Engl. Pat. Nr. 25442, 1902; Elch. Techn. **1904**. 46; vgl. Jahrb. **8**. 486.
5) Elch. Techn. **1904**. 33.

Die Charakteristik der Fortschritte in der Ausgestaltung des elektrischen Ofens scheint im Berichtsjahre darin zu liegen, daß er weniger der Behandlung des Erfinders als des Konstrukteurs unterlag. Von diesen Ergebnissen gelangt naturgemäß zunächst nur äußerst wenig in die Öffentlichkeit. Den Bezug auf eine vorteilhafte praktische Ausgestaltung des elektrischen Ofens vermißt Ref. besonders in den sehr zahlreichen, nachstehend erwähnten Patentgesuchen von Horry und Price (Union Carbide Comp.) und A. H. Cowles. Durch Erhöhung der Stromdichte in der Nähe der Bodenelektrode soll erhöhte Temp. erzeugt werden. Hierbei erscheint nach Ansicht des Ref. übersehen, daß die zur Erzielung höchster Temp. erforderliche Wärmemenge nicht von J^2 allein, sondern von $J^2 \cdot W \cdot t$ abhängig ist, daß der Wid. W des im elektrischen Ofen geschmolzenen Produktes sehr gering ist, daß aus diesem Grunde die erwähnten Vorschläge samt und sonders die in der Praxis äußerst unbeliebte Erscheinung des „Einfrierens" des Bodenabstiches ergeben werden.

Geschichte, Arten und Anwendungen des elektrischen Ofens bespricht A. Minet in einer ausführlichen aber nicht vollständigen Arbeit.[1] Eingeteilt in die Kapitel: Allgemeine Betrachtungen, Definitionen, Ursprung und Geschichte, Klassifikation, erste Periode Laboratoriumsöfen 1808 bis 1886, Elektrolyse von Schmelzflüssen, Öfen der verschiedenen Typen, Bibliographie.

Nach Elch. Techn. **2**. 245 erschien in Cassiers Magazine vom Mai 1904 eine Beschreibung versch. elektrischer Öfen mit vielen Illustrationen von J. Wright.

J. Bronn berichtet[2] über die beim Schmelzen von Glas mittels Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen. Eine große Reihe von Figuren über elektrische Öfen zur Glasschmelzung.

Die gleichzeitige Anwendung von Wechselstrom und Gleichstrom im elektrischen Ofen, wo ersterer der Erhitzung, letzterer der Elektrolyse dient, sucht W. v. Seemann[3] durch Verwendung von z. B. drei Mehrphasenstromelektroden und einer Gleichstromelektrode, die alle auf den gemeinsamen Schmelzherd arbeiten, zu erreichen. Leitung nach der Gleichstrommaschine ist mit einer

---

1) Mon. scientif. **19**. 241 bis 277; Faraday Lecture, 9. Juni 1904 u. f.; Elch. a. Metall. **1904**. 88, S. 100 ebenda eine Kritik von R. S. Hutton und W. M. Morrison mit daran anschließender Erörterung Minets. Eine Tabelle der Laboratoriumsöfen s. a. J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1224.

2) Elektroch. Z. **11**. 144 (1904).

3) D. R.-Pat. Nr. 150292; Z. angew. Chem. **1904**. 896.

Drosselspule und Leitung vom Nullpunkt des Mehrphasensystems zum Schmelzherd mit Ausschalter und Kondensator (für einige Tausend Ampere? Ref.) zur Vermeidung einer Vermengung beider Stromarten verbunden. Ref. glaubt, daß sich die schätzenswerte Einfachheit eines elektrothermischen Prozesses auch durch Verwendung von Gleichstrom als Erhitzungsstrom erreichen läßt.

F. A. J. Fitzgerald. Some First Principles of Electric Resistance Furnaces.[1] Vf. bespricht die verschiedenen Ofenarten, wie sie in den verschiedenen elektrochemischen Industrien verwendet werden, und leitet dann eine Formel über den thermischen Nutzeffekt stromdurchflossener Leiter ab. P sei der Radius eines zylindrischen stromdurchflossenen Widerstandes, der mit dem zu erwärmenden Material umschichtet ist (der Wid. ist dann von isothermen Zylinderflächen umgeben); P_1 sei der Radius einer solchen isothermen Fläche. Dann ist, wenn ein Endzustand erreicht ist, bei dem die Temp. des Wid. t_1 und die der isothermen Fläche t_2 ist, und die Wärmeleitf. des zu erhitzenden Materials K, die pro Sekunde fließende Wärmemenge

$$C = \frac{2\pi L K (t_1 - t_2)}{\log P_1 - \log P_2}.$$

L ist die Länge des Zylinders. Ist $P_1 - P = p$, so ist angenähert

$$C = 2\pi L K (t_1 - t_2) \cdot P/p.$$

Demgemäß muß die Temp. des Wid. möglichst hoch sein. Ist das zu erhitzende Material noch von einem Wärmeschutzmantel von der Wärmeleitf. K_1 umgeben und ist t_3 die Temp. der äußersten Schicht, der Radius derselben aber P_2, so erhält man:

$$c = \frac{2\pi L K_1 (t_2 - t_3)}{\log P_2 - \log P_1}$$

oder, für $P_2 - P_1 = p_1$ und wenn p klein ist

$$c = 2\pi L K_1 (t_2 - t_3) \cdot P_1/p_1.$$

Daraus folgt, daß der Wirkungsgrad des Prozesses durch die Gleichung $W = \frac{C - c}{C}$ ist. Von der vorletzten Gleichung ergibt sich, daß mit dem Wachsen von P_1 die Ausbeute herunter geht. Vf. bespricht die Anwendung dieser seiner Gleichung auf verschiedene Ofentypen.

Ein anderer Artikel von F. A. J. Fitzgerald[2] beschäftigt sich mit der Ind. der elektrischen Öfen im Jahre 1903. Erwähnt werden die elektrothermischen Prozesse von: Keller, Héroult, Stassano,

1) Elch. Ind. 2. 342 bis 354 (1904); Trans. Elch. Soc. 4. 9; Jahrb. 10. 809.
2) Elch. Ind. 2. 6.

Chavarria-Contardo, Kjellin, Gin, Girod[1], Dorsemagen, Acheson (Carborundum, Siloxikon), F. J. Tone (Silicium), Hall (Elektroden). Vf. erwartet, daß sich binnen kurzem das Bedürfnis nach elektrischen Öfen für Tempp. zwischen den des Lichtbogens und den höchsten, auf chemischem Wege erreichbaren herausstellen wird.

Ein weiterer Artikel desselben Vf. behandelt die Tempmessung in elektrischen Öfen.[2]

Zwei weitere Artikel vom gleichen Vf. behandeln die Eigenschaften von Materialien für Widerstandsöfen, speziell granulierte Kohle als Wid-material und Siloxikon als Schutzmaterial.[3]

M. R. Petaval sprach über die Bedeutung des elektrischen Ofens in der Metallurgie.[4]

Über einen Laboratoriumsofen zum Erhitzen von kleinen Tiegeln und über Versuche zur Temp-essung bis 1600° mit Thermoelementen s. A. L. Day und E. T. Allen.[5]

Als ein ganz ausgezeichnetes Wid-material zur Beheizung der elektrischen Öfen bewährt sich das sog. Kryptol. Es ist eine körnige schwarze Masse[6], deren genaue Zus. von der Kryptolgesellschaft geheim gehalten wird. Es besteht vermutlich aus einer mit graphitischer Kohle durchsetzten hochfeuerfesten Masse. Schichtet man ein gewisses Quantum Kryptol zwischen zwei Kohleelektroden, so sollen zunächst kleine Fünkchen entstehen, welche die ganze Masse so weit durchwärmen, daß auch das in der Kälte nichtleitende Material zu leiten beginnt. Die Masse ist gegen Säuredämpfe unempfindlich und im Laboratorium mit großer Bequemlichkeit verwendbar, da man ihr jede beliebige Form geben kann.[7]

Es scheint, daß das Am. Pat. Nr. 770991 von A. Völker sich mit der Herst. dieser Kryptolmasse beschäftigt. Völker nimmt granulierte Kohle von 1 bis 7 mm Korngröße, welche er in geeigneter Weise mit Graphit oder Silikaten mischt, je nachdem die Leitfähigkeit des Wid. vermehrt oder verringert werden soll.

Die Kryptolgesellschaft m. b. H. erhielt das D. R.-Pat. Nr. 156360 auf einen Wid. aus homogenen kleinen Stückchen eines

---

1) Soc. anon. électro-metallurg.

2) Elch. Ind. **2**. 415; siehe auch ebenda 336. 3) Ib. **1904**. 439, 479.

4) Ib. **2**. 188. 5) Ib. **2**. 500. 6) Z. Elch. **10**. 942.

7) Chemikerz. Rep. **1904**. 280; W. Bermbach, Die Elektr. **13**. 1183; J. Bronn, Elch. Z. **11**. 144. 167. — Die Kryptolgesellschaft erhielt das D.R.-Pat. Nr. 156232 für Oberflächenkohlung von Eisen. Sie bedeckt die Gegenstände ohne Luftabschluß allseitig oder nur an gewissen Stellen mit kleinstückiger Kohle und schaltet diese als Heizwid. ein.

Leiters oder Halbleiters, dessen gleichförmigen Leiterstückchen eine von spitzen und scharfen Kanten freie Form gegeben wird.

Das Am. Pat. Nr. 764592 von V. Mc. A. Johnson[1] beschäftigt sich mit der Temp-messung in elektrischen Öfen durch Pyrometer nach dem Typus Le Chatelier.

Über die elektrischen Öfen von A. Keller s. unter Metalle[2].

Über C. G. P. de Lavals elektrischen Ofen, Am. Pat. Nr. 768054, s. unter Metalle und J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 903.

Ein kombiniertes Heizverfahren mit Lichtbogen und Sauerstoffgebläse von W. Neely s. A. Lehmann.[3]

In dem elektrischen Ofen von Dr. A. Petersson (Schwed. Carbidwerk Alby) durchströmen die seitlich unten eintretenden Gase eine zwischen zwei Elektroden hocherhitzte Kohleschicht und verlassen den Ofen seitlich zwischen den Elektroden, hocherhitzt.[4]

Zur Regulierung der Stromstärke und damit der Temp. eines elektrischen Ofens zur Glaserzeugung bringt la Soc. An. l'industrie Verrière et ses dérivées[5] in versch. Höhen der Ofenwandung Stromzuführungen an, wodurch die vom Strom passierte Schicht verkürzt oder verlängert werden kann.

Einen elektrischen Brennofen für Steine, Porzellanwaren usw. will F. E. Dickinson[6] in der Weise bauen, daß er seitlich an einen runden überwölbten Ofen geschlossene rektanguläre Erhitzungskammern, in welchen zwischen Elektroden Lichtbögen gebildet werden, anordnet. Diese geben hocherhitzte Luft an einen Kanal ab, der an der Decke in den Ofen mündet, von wo sie zu den zu erhitzenden Gegenständen gelangt, die auf einem perforierten Boden stehen. Unter diesem gelangen die etwas abgekühlten Gase zu den Erhitzungskammern zurück.

Price[7] ordnet zur elektrischen Ausglühung von Elektroden oder anderen Gegenständen diese um einen Kern von grob zerkleinertem Koks konzentrisch derart an, daß die Kohlenringe von-

1) Elch. Ind. **2**. 324.

2) Franz. Pat. Nr. 336403, identisch mit Engl. Pat. Nr. 3790 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 377; ebenda desselben Am. Pat. Nr. 754656, identisch mit Engl. Pat. Nr. 24234 von 1901; (ebenda **1902**. 354); Elch. Ind. **2**. 150; J. de l'Électrol. **188**. 6 u. **202**. 3 (1904).

3) Electricien **28**. 342 (1904).

4) D. R.-Pat. Nr. 148541 vom 23. Sept. 1899; Chem. Z. **1904**. 363; Z. angew. Chem. **1904**. 428; vgl. Am. Pat. Nr. 643254.

5) Engl. Pat. Nr. 5921 vom 10. März 1904.

6) Am. Pat. Nr. 773853; Elch. Ind. **2**. 504; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1152.

7) Am. Pat. Nr. 752357/58 vom **16**. Febr. 1904.

einander wie von dem Kokskern isoliert werden. Durch die Kontaktkohlenblöcke an den Enden kann der Strom zuerst durch den Kokskern und dann durch die Schichten der auszuglühenden Kohlen geleitet werden (s. Fig. 140 und 141).

Laboratoriumsöfen mit nicht vollkommen evakuierten, also beim Brennen sehr heiß werdenden Glühlampen als Heizkörper für Zwecke des Röstens bauten G. E. Dutertre und M. F. André.[1]

J. A. Slansbie beschrieb einen elektrischen Ofen für Experimentierzwecke.[2]

Über den elektrischen Ofen zur Extraktion und Destillation von Zink von A. Edelmann und N. Wallin s. Metalle.[3]

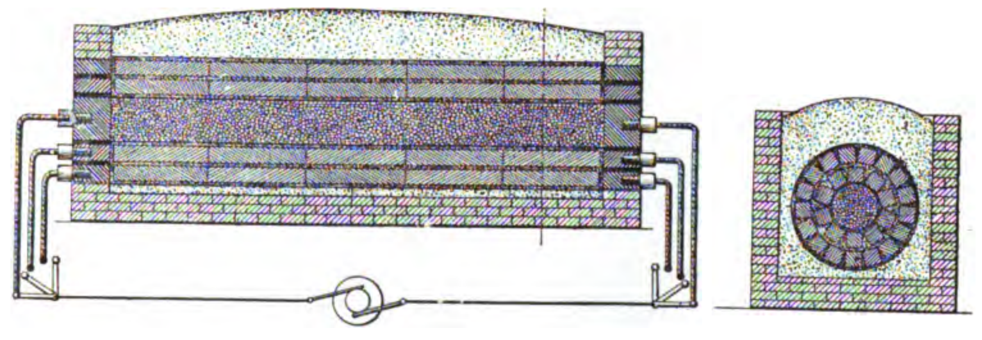


Fig. 140. Fig. 141.

Die elektrischen Öfen von A. Eimer[4] sind identisch mit den im Jahrbuch **10**. 809 beschriebenen.

Öfen zur direkten Materialerhitzung. — Das Engl. Pat. Nr. 769 von 1904 von Le Roy, W. Stevens und R. Timmermann und das Engl. Pat. Nr. 770 von 1904 derselben sind identisch mit den unter Carbid erwähnten Am. Pat. Nr. 749460 bis 749462 und den Franz. Pat. Nr. 339532 und 339533.[5]

Das Engl. Pat. Nr. 9468 von 1904 von A. Neuburger und A. Minet[6] betr. Verfahren und App. zum Erhitzen der Beschickung elektrischer Öfen stimmt im wesentlichen mit der in Elch. Z. **9**. 141 befindlichen Beschreibung überein.

1) Engl Pat. Nr. 14309 von 1903; Elch. Techn. **1904**. 178.
2) El. Eng. **33**. 294 (1903).
3) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1035; Engl. Pat. Nr. 16205 von 1904.
4) Engl. Pat. Nr. 28780 und 28782 von 1903.
5) S. auch Engl. Pat. Nr. 768 von 1904 und Franz. Pat. Nr. 341125; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 446 u. **828**.
6) Beschr. und Abb. J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 870.

Verfahren und Ofen zur elektrischen Erhitzung sind der Gegenstand der bereits eingangs erwähnten Vorschläge von W. S. Horry und Edg. F. Price in Niagara Falls (Union Carbide Comp.).[1] Das Wesentliche erklärt Fig. 142. Eine Reihe von horizontalen Radialelektroden ist mit den Klemmen einer Ein- oder besser Mehrphasenstromquelle verbunden (z. B. 12 Phasen). Die Bodenelektrode wird im Falle des Einphasensystems mit dem anderen Pol, im Falle des Mehrphasensystems mit dessen Nullpunktsklemme

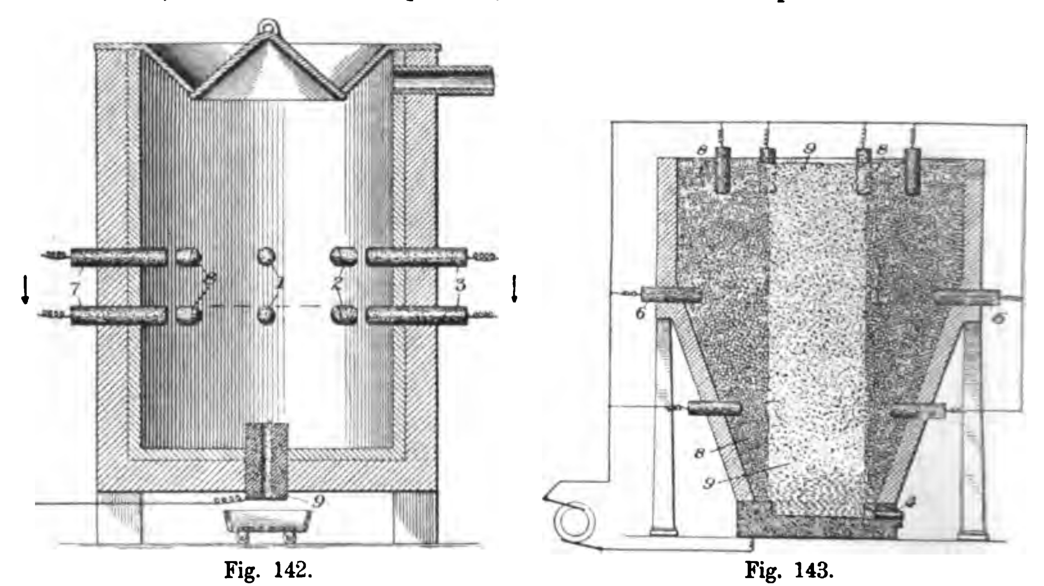


Fig. 142. Fig. 143.

verbunden. „Die Stromlinien konvergieren von den oberen Elektroden zur Einzelelektrode und bewirken dadurch eine wachsende Stromdichte.“ Die Nullpunktsverb. kann in einigen Fällen weggelassen werden.

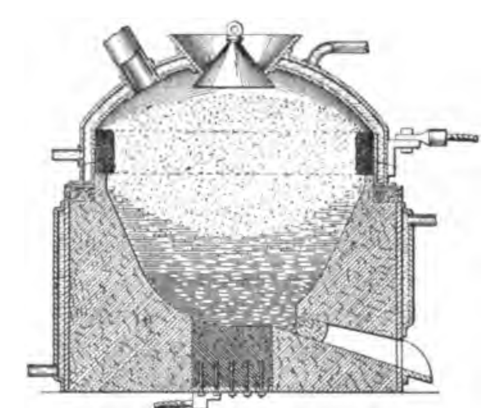
Ein elektrischer Wid-ofen wird in der nach Fig. 143 skizzierten Weise erzielt.[2] Die Erhöhung der Stromdichte nach der Boden-

1) W. S. Horry, Am. Pat. Nr. 757617 vom 19. April 1904, angem. 29. März 1902, Herst. von CaC_2 mit dem nachstehenden Verfahren; Nr. 757618 vom 19. April 1904, angem. 5. April 1902, Verfahren zur elektrischen Erhitzung; Nr. 757619 vom 19. April 1904, angem. 28. April 1902, Verfahren zur elektrischen Erhitzung; Nr. 757620 vom 19. April 1904, angem. 6. Juni 1902, Verfahren zur elektrischen Erhitzung; Nr. 771249 vom 20. Okt. 1904, angem. 28. Juni 1904, App. zum elektrischen Erhitzen; Nr. 771250 vom 4. Okt. 1904, angem. 28. Juni 1904, App. zum elektrischen Erhitzen.

2) Horry und Price, Am. Pat. Nr. 757621 vom 19. April 1904, angem. 11. Okt. 1902, Elektrischer Ofen.

elektrode wird hier durch vermehrte Stromzufuhr zwischen oberer Schicht- und Bodenelektrode bezweckt. Die röhrenförmige Masse 8 aus körnigem Wid-material umgibt einen Kern 9 aus dem zu reduzierenden und schmelzenden Material. An Stelle der Einzelelektroden werden auch drei oder mehr Ringe aus Elektrodenmasse, die mit wassergekühlten Fassungen versehen sind, vorgeschlagen.[1]

A. H. Cowles[2] bringt ein elektrisches Erhitzungssystem in Vorschlag, wobei sich die Querschnitte der Beschickung bezw. der Erhitzungswidd. nach der Schmelzzone zu vermindern, dort also große Stromdichte vorliegt und, wie er annimmt, die größte Temp. auftrete. Die nachstehenden Figuren, welche augenscheinlich nur prinzipielle Vorschläge, keine Ausführungsformen darstellen, erklären sich nach Vorstehendem von selbst. Fig. 144 u. 145.)



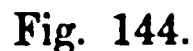


Fig. 144.

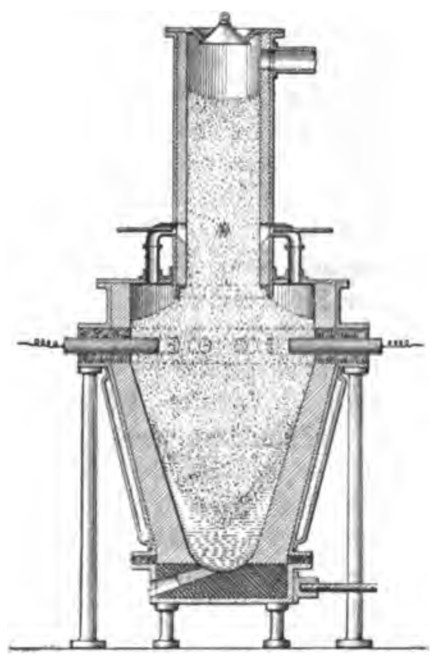


Fig. 145.

In einem früheren Patent[3] wendet A. H. Cowles einen wassergekühlten Gasfang an und will das Carbid etwas überhitzen, um es bequem abstechen zu können; s. Fig. 146, S. 811.

1) E. F. Price, Am. Pat. Nr. 757634 vom 19. April 1904, angem. 30. April 1903, Elektrischer Wid-ofen.

2) Am. Pat. Nr. 750093/94/95/96, 750170/71 vom 19. Jan. 1904, angem. 20. Nov. 1902, 20. Okt. 1904, 5. Nov. 1902, 5. Nov. 1902, 5. Nov. 1902, 5. Nov. 1902; Am. Pat. Nr. 760057 vom 17. Mai 1904, angem. 20. Okt. 1903, Verfahren zum elektrischen Schmelzen von Materialien. — Kühlen des konischen Mittelschachtes.

3) Am. Pat. Nr. 760312 vom 17. Mai 1904, angem. 28. Juni 1902.

Nach E. F. Côte und P. R. Pierron[1] soll Zink aus seinen Erzen so gewonnen werden, daß man letzteres und Eisen getrennt in zwei Tiegeln durch Lichtbögen schmilzt und beide dann in einen dritten Tiegel laufen läßt, in welchem sie gemischt und währenddem durch Anwendung des Jouleschen Effektes flüssig erhalten werden; dabei soll das Zink abdestillieren.[2]

In L'Ind. élch. **7.** 83 findet man Abbildung und Beschreibung des im Jahrb. **10.** 807 erwähnten Lichtbogens von G. M. Carrere, Franz. Pat. Nr. 331740.

W. S. Franklin[3] baut seinen elektrischen Ofen als birnenförmige Kammer mit Kohlensohle als eine Elektrode. Die zweite Elektrode bildet ein in der Längsrichtung ausgezackter Kohlestab. Auf den Kohlenboden wird zuerst ein geschmolzener Leiter wie Glas, Schlacke gegeben. Das zu schmelzende Material wird nun eingeworfen und über dem geschmolzenen Leiter liegend direkt dem Lichtbogen ausgesetzt. Das Endprodukt wird beim Heruntersinken und bezw. beim Durchgang durch die Schlacke raffiniert. Die Schlacke kann auch ohne Anwendung des Lichtbogens nur als Wid. der Erhitzung dienen.

In Elch. Techn. **1904.** 32 findet man eine Übersetzung einer Beschreibung des im Jahrb. **10.** 810 erwähnten Ofens von Franklin nach N. Y. El. Rev. **43.** 788.

Induktionsöfen. — Der elektrische Ofen von Schneider[4] stellt eine Kombination eines Induktionsofens und eines Strahlofens dar. Die Elektroden *f* sind in der Schmelzkammer *a* untergebracht, die durch zwei Kanäle *b* mit einem Sumpf *s* in Verb. stehen. Um die Kanäle *b* sind nun die Primärwicklungen und das Transformatoreisen gelegt. Durch Drehung des Ofens um die Zapfen *p* kann der Sumpf *s* gefüllt werden, *d* und *e* sind Windkasten und Düsen. (Fig. 147, 148 u. 149.)

A. Fanchon-Villepée baute einen birnenförmigen elektrischen Ofen mit Vorrichtung zum Einblasen von Luft nach Art einer Bessemerbirne, welche durch Induktionsströme erhitzt wird.[5]

---

1) J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 828; Franz. Pat. Nr. 340632.

2) Abbildung und nähere Beschreibung J. de l'Électrol. **197.** 4 (1904).

3) El. Rev. New York **43.** 788 (1903); El. Ind. **1904.** 33; Am. Pat. Nr. 742852 vom 3. Nov. 1903, angem. 3. Dez. 1900; Am. Pat. Nr. 775031, J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 1225; vgl. auch Jahrb. **10.** 810.

4) Am. Pat. Nr. 763330 vom 21. Juni 1904; Elch. Ind. **2.** 323; desselben Franz. Pat. Nr. 339010 ist identisch mit dem Engl. Pat. Nr. 28875 von 1903 und dem Am. Pat. Nr. 761920.

5) Abbildung und ausführliche Beschreibung dieses Franz. Pat. Nr. 336313 in J. de l'Électrol. **188.** 3 (1904), s. auch Zusatz hierzu J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 494.

O. Frick baute einen dem Kjellinschen Stahlofen ähnlichen Induktionsofen. Um zu starke Phasenverschiebung zu vermeiden, muß man den Luftraum bezw. den mit diamagnetischem Material angefüllten Raum zwischen primärer Wicklung eines Induktionsofens und dem sekundären Beschickungsstromkreis so klein als möglich

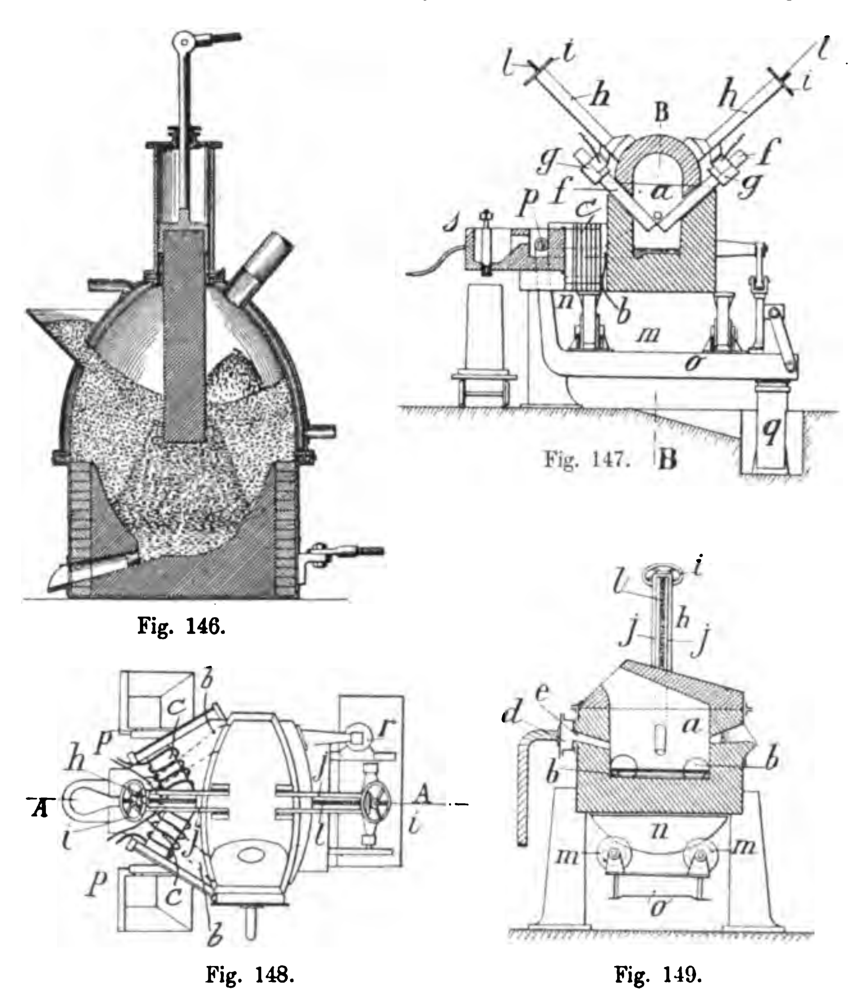


Fig. 146.

Fig. 147.

Fig. 148.

Fig. 149.

machen. Das ist in der Praxis unbequem wegen der Schwierigkeit der Wärmeisolation. Der Erfinder hilft sich darüber hinweg, indem er zentral im Beschickungsring einen Eisenkern anordnet, welcher über dem Ofen mit der primären Wicklung versehen ist. Die Wicklung kann dann nahe an das Bad gebracht werden, da man leicht gut Wärme isolierendes Material zwischen sie und das Bad

einschieben kann, ohne die Stabilität des Beschickungsraumes zu gefährden.[1]

Über Nachteile der Induktionsöfen vgl. auch Artikel „Eisen“.

Strahlungsöfen. — A. Shade[2] bringt unter der Ofensohle und unter den Elektroden Elektromagnete an, um den Lichtbogen zu verlängern oder auf beliebige Punkte des Ofengutes zu richten.

R. Raddatz[3] lenkt den Bogen durch Elektromagneten oder durch Gasstrom auf die durch endloses Band herbeigeführte Beschickung.

Der Stahlofen von E. A. Sjostedt des Engl. Pat. Nr. 14963 von 1903 ist identisch mit dem im Jahrb. **10**. 726 beschriebenen.

A. H. Imbert[4], Grand-Montrouge (Soc. de Métallurgie Electrothermique) gibt Konstruktionseinzelheiten für Strahlungsöfen. Um eine gute Ausnützung der Wärme zu erzielen, sei es notwendig, die Höhe der Kammer möglichst niedrig zu halten. Da dann die Ofendecke sehr nahe an die Elektroden kommt, ist es erforderlich, dieselbe als ein Graphitgewölbe auszubilden, da Graphit allein widerstandsfähig gegen die in Betracht kommenden hohen Tempp. ist. Über dem Graphitgewölbe befindet sich, von diesem durch einen mit indifferenten Gasen gefüllten Zwischenraum getrennt, die eigentliche Ofendecke aus feuerfestem Material. Der Ofen hat die Form einer rechteckigen Kammer, die an beiden Seiten geneigte Beschickungskanäle hat, durch welche die Gase unter Vorwärmung des Materiales den Ofen verlassen. Es sind zwei Lichtbögen angeordnet, neben der in den Ofen einlaufenden Materialschicht, so daß auf die Seiten des Ofens je die halbe Wirkung und auf die Mitte des Ofens (Schmelzzone) die ganze Wirkung eines Elektrodensatzes entfällt. Abstiche für Produkt und Schlacke sind vorgesehen.

Um die Vorwärmung der Beschickung in einem elektrischen Strahlofen zu erzielen, schlägt Contardo[5] folgende Anordnung vor. Die Ofendecke ist dachförmig ausgebildet und soll das Material allmählich in den Bereich des Lichtbogens gelangen, während die Abgase entgegengesetzt entweichen. Die Abgase können ver-

---

1) Engl. Pat. Nr. 4866 von 1904; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 667; Elch. Techn. **1904**. 84.

2) Ind. élch. **1904**. 7, 8.

3) Am. Pat. Nr. 775282 vom 23. Juni 1899; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1223.

4) Am. Pat. Nr. 768995 vom 30. August 1904, angem. 3. März 1904; Elch. Ind. **1904**. 423; Franz. Pat. Nr. 339593; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 718.

5) Am. Pat. Nr. 750753 vom 26. Jan. 1904, angem. 24. Okt. 1900; Elch. Ind. **2**. 110; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 193.

brannt werden und auch diese Wärme zur Vorwärmung benutzt werden (Fig. 150 u. 151).

Zu der Beschreibung des Ofens von A. H. Shade (Jahrbuch **10**. 812) sei aus Ind. élch. **1904**. 7 nachgetragen, daß die Lichtbögen durch zwischen den Elektroden angebrachte Magnete in der gewünschten Richtung auf die Beschickung gelenkt werden sollen.

Stevens und Timmermann[1] beschäftigen sich ebenfalls mit der Beschickungsvorwärmung.

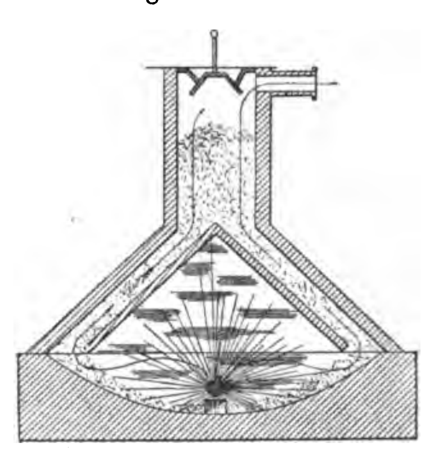




Fig. 150.

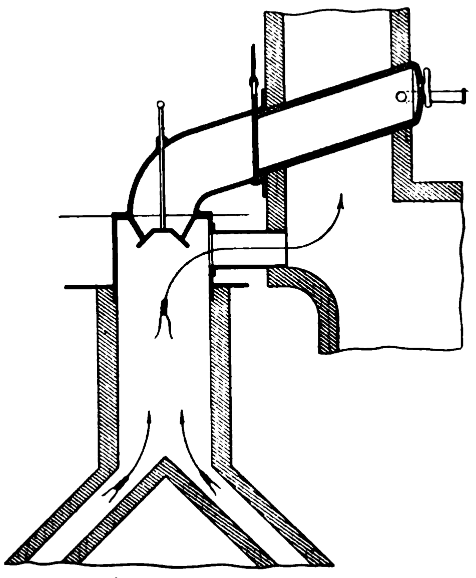


Fig. 151.

Widerstandsöfen. — M. R. Conley[2] nimmt einen Graphittiegel, umgibt ihn mit Kohleelektrodenmasse, klemmt ihn zwischen Kohleelektroden ein, packt die Vorrichtung in gepulverte Chamotte und ummauert sie mit Ofensteinen. In dem Tiegel können Metalle usw. geschmolzen werden. Um den Stromdurchgang durch die Beschickung des Tiegels zu vermeiden, wird er mit einem isolierenden Belage versehen, welcher bei der Arbeitstemp. erweicht, so daß er nicht abspringt. Der Ofen soll auch dann noch funktionieren, wenn die den Tiegel umgebende Elektrodenmasse abgebrannt ist, indem dann die Chamottepackung die Stromleitung übernimmt.

Desselben Am. Pat. Nr. 736368[3] scheint sich mit dem im Jahrb. **10**. 808 abgebildeten Ofen zu beschäftigen. Es führt diesmal den Titel: Elektrischer Kokofen.

1) Am. Pat. Nr. 749460/61/62 vom 12. Jan. 1904, angem. 8. Aug. 1902, 29. Okt. 1902, 30. Okt. 1902; El. World **1904**. 43, 176; Elch. Ind. **1904**. 110.

2) Elch. Ind. **2**. 424; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 941; Am. Pat. Nr. 769250.

3) J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 745.

F. de Mare (D. R.-Pat. Nr. 151510) baut Heizwidd. aus Kohle auf emaillierten oder ähnlichen Flächen durch Bestreichen mit Kohlenwasserstoffen oder dergl. und darauf folgende elektrische Erhitzung. Vor dem Brennen werden die den Erhitzungsstrom leitenden Drähte in Form des zu erzeugenden Wid. in die Emailleschicht eingebettet und nach Verkohlung der darüberliegenden Kohlenwasserstoffschicht an ihren Austrittsstellen abgeschnitten.

J. Braun, rotierender und oszillierender elektrischer Ofen. Eine im Innern zum Zwecke der besseren Durchmischung der Beschickung mit Vorsprüngen versehene feuerfeste Retorte wird mit dem Wid-material in Plattenform umpackt, der Strom wird diesem durch Graphitelektroden zugeführt und das Ganze mit Carborund, Siloxikon usw. umschüttet; ringsherum wird noch eine Wasserkühlung angebracht. Durch besondere Vorrichtungen können dem Ofeninneren Brennstoffe, Gase usw. zugeführt und der Ofen selbst um seine Achse gedreht und in oszillierende Bewegung versetzt werden.[1]

Rivers und The Electric and Ordnance Accessories Co. Ltd.[2] benutzen als Heizwid. gekörnten oder gepulverten Kohlenstaub, welcher zwischen Platten oder Röhren aus emailliertem Eisen eingepreßt wird. Die Stromzuführung geschieht durch in die Kohle eingesenkte Drähte.

C. P. Steinmetz benutzt Oxyde, Silikate, Wolframate, Chromate usw. zwischen Kohleelektroden mit geeigneter Vorheizung durch Lichtbögen usw. für Wid-heizung als Leiter 2. Klasse. Geeignete Widd. lassen sich mit 300 Volt per cm belasten, so daß man also überaus hohe Tempp. auf kleinstem Raume erzeugen kann. Es gelang so, aus Tonerdesilikat Topas, Smaragd und Saphir zu erzeugen.[3]

E. Ruhstrat und W. E. Grimmer benutzen als Heizwid. Spiralen aus Elektrodenkohle, welche sich aus dem vollen Körper vor dem Brennen der Kohle im Ringofen leicht schneiden lassen. In die Fugen wird Holzkohle, also ein Körper von hohem elektrischen Wid. gebracht.[4] Ein Ofen mit einer 15 cm hohen und 4 cm weiten Heizspirale von 4 mm Querschnitt wird mit 110 Volt und 2 Amp. bestrichen. Man kann leicht 3000° erreichen. In diesen Öfen soll insbesondere Quarz geschmolzen werden.

---

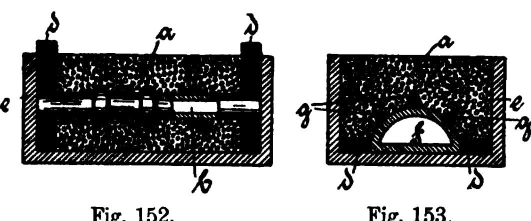
1) Franz. Pat. Nr. 339942; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 718.

2) Elch. Techn. **1904**. 176.

3) Elch. Ind. **2**. 504; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1151; Am. Pat. Nr. 773821.

4) Engl. Pat. Nr. 24472 von 1903; D. R.-Pat. Nr. 152818 und 153421; Schweiz. Pat. Nr. 29720 von 1903.

Siemens & Halske, A.-G.,[1] geben ein Verfahren zur elektrischen Erhitzung von Tiegeln, Muffeln u. dgl. mittels kleinstückiger Widerstandsmasse. Senkrecht zur Stromrichtung werden Körper geringeren Wid. auf die zu erhitzende Oberfläche gegeben: Ringe um Rohre, Stäbe auf länglichen Muffeln usw. Hierdurch soll die Stromverteilung mehr in die Nähe des zu erhitzenden Gegenstandes gebracht werden, was durch Aufsetzen isolierender Wände auf die gut leitenden Zwischenstücke noch vollkommener erreicht wird (Fig. 152 u. 153).


Fig. 152. Fig. 153.

E. Cornelius und L. Fehn[2] benutzen als Leiter und Erhitzungsmedium ein Bad von Kohle in Form von Pulver oder kleinen Körnchen, oberhalb welchem das zu erhitzende Gefäß angebracht ist.

H. Hellberger, elektrische Heizvorrichtung, D.R.-Pat. Nr. 156308. In die Gewindegänge eines biegsamen, in bekannter Art hergestellten Metallschlauches wird ein aus Draht gebildeter elektrisch isolierter Heizwiderstand eingelegt.

W. C. Heräus wendet sich[3] gegen die Behauptung von Guntz, daß dessen Ofen dem seinigen vorzuziehen sei; Guntz habe sein Urteil nach einem Prospekt gebildet, statt den Heräus-Ofen selbst zu probieren.

H. N. Morse und J. C. W. Frazer beschrieben eingehend die Konstruktion eines elektrischen Laboratoriumsofens mit Platindrahtwid. Als Wärmeschutzmasse bewährte sich insbesondere Speckstein.[4]

R. M. Pelton ließ sich einen kleinen mit Platindrahtwidd. geheizten Muffelofen für zahnärztliche Zwecke schützen.[5]

Reynold[6] umgibt zur Vergrößerung der Heizfläche in Tiegelöfen einen zylindrischen Tiegel *a* mit einem ringförmigen Behälter *b* und stellt beide in den Zylinder *h*. Die Zwischenräume werden mit dem Tiegelmaterial ausgestampft und gleichzeitig spiral-

1) D. R.-Pat. Nr. 153100 vom 12. Juli 1903.
2) Schwed. Pat. Nr. 18270 von 1904; Chemikerz. **1904**. 1055.
3) Z. Elch. **10**. 382.
4) Chem. Centr. **2**. 930 (1904); nach Am. Chem. J. **32**. 93; Chemikerz. **1904**, Rep. 266.
5) Am. Pat. Nr. 759909; Elch. Ind. **2**. 238.
6) Engl. Pat. Nr. 1100 bis 1102 von 1903.

förmige Streifen aus Graphit oder ähnlicher Wid-masse, die als Erhitzungswid. dienen (Fig. 154).

Der im Jahrb. **10**. 810 erwähnte Ofen von Fröhlich ist in Ind. élch. **1904**. 13 noch einmal beschrieben; daselbst wird darauf aufmerksam gemacht, daß der Ofen mit einem von M. P. Girod konstruierten Ähnlichkeit hat.[1] Nach desselben D.R.-Pat. Nr. 148457, 149034 und 149035 besteht der in kaltem Zustande den Strom leitende Heizwiderstand aus für sich oder mit Koksbrocken homogen zusammengeschmolzenem Calciumcarbid, welches zur Erzielung hoher Tempp. so stark erhitzt werden kann, daß es ganz oder zum Teil erweicht. Zu diesem Zweck muß der Heizkörper aus einer horizontalen Tafel bestehen, welche auf einer indifferenten Unterlage ruht. Das Zerfallen des Carbids während des Nichtgebrauches wird durch Bestreichen mit Teer verhindert, welcher beim Erhitzen wegbrennt. Zur Vermeidung von Rissen beim Erkalten und zur Erhöhung des Wid. vermengt man das Carbid vorteilhaft mit CaO, BaO, MgO, Al_2O_3 und deren Silikaten und zwar nach vorangegangener, durch den Strom selbst bewirkten Schmelzung. Auch andere in kaltem Zustande leitende Carbide, z. B. Baryum-, Bor- oder Siliciumcarbid, können verwandt werden.[2]

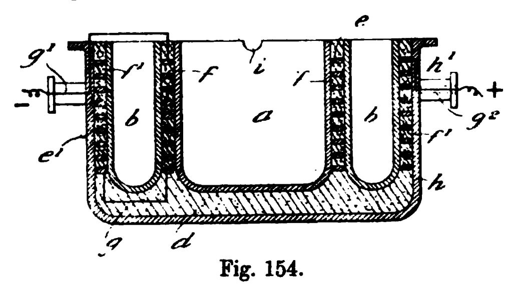


Fig. 154.

Über eine Verbesserung zu dem im Jahrb. **10**. 725 erwähnten Widerstandsofen von P. Girod s.[3]

Röhrenöfen. — Die Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co. erhielt das D.G.-M. Nr. 225223 auf einen elektrischen Röhrenofen mit körniger Wid-masse, in welchen das Heizrohr so hineingelegt wird, daß es von ihr umgeben ist. Außer ihr sind im Behälter noch verschiebbare Leiter angeordnet, welche auch dem Heizrohr zur Stütze dienen und nicht den ganzen Querschnitt des Chamotte-Behälters einnehmen, sondern etwa hufeisenförmig unter

1) Ind. élch. **1903**. 63.

2) Alle diese Carbide sind — s. a. unter Calciumcarbiddarstellung — wenn rein, hell gefärbt bezw. farblos (reine Carborundumkristalle sind vollständig glasklar durchsichtig) und somit Nichtleiter. Fröhlich kann also nur unreine Carbide benutzen. Der Ref.

3) J. Soc. Chem. Ind. **1904** 1225; Zus. zum Franz. Pat. Nr. 329822.

dem Rohre liegen. „Dadurch entsteht die Stromdichte nicht in der ganzen Wid-masse oder am Boden oder Wand des Behälters, sondern sie erhitzt sich am stärksten unmittelbar an ihrer Berührungsfläche mit dem Heizrohr.“[1]

H. N. Potter baute einen rotierenden elektrischen Röhrenofen, bestehend aus einem außen und innen mit geschmolzener Magnesia belegten Kohlerohr, welches bei 1 Fuß Länge und 2zölliger Bohrung (Wandstärke?) mit 1000 Amp. bei 5 Volt betrieben wird. Um die Kontaktschwierigkeiten bei dieser großen Stromstärke und geringen Spannung während des Rotierens zu vermeiden, baut Potter den Ofen mit einem Transformator zusammen, welcher primär mit 1000 Volt und 5 Amp. beschickt und sekundär an die Enden des Rohres angeschlossen ist.[2]

Ch. Prot. Steinmetz[3] verwendet Ofenwandungen aus leitendem Materiale zur Erzeugung der Joulewärme, als Material empfiehlt er Pyroelektrolyte, wie feuerfeste Oxyde, Silikate, Wolframate, Chromate usw., und zur Anheizung Gebläse oder Kohlefaden.

H. N. Potter[4] schlägt Kompensationsenden für elektrische Öfen, speziell Röhrenöfen vor, dadurch gebildet, daß die Enden von Graphitsegmenten und diese von Kupferflanschen umgeben werden, welche durch Eisenschrauben auf das Graphitstück gepreßt werden.

Patente.

J. Lühne, Aachen. D.R.-Pat. Nr. 149095 vom 2. Juli 1902. Zuführung der Beschickung von Schmelzöfen unter gleichzeitiger Erhitzung der Beschickung.

W. S. Dempsey, New York. Am. Pat. Nr. 750022. Metallurgischer Ofen.

H. J. J. Charlier, Philadelphia. Am. Pat. Nr. 753122, erteilt 23. Febr. 1904. Schmelzofen.

Industrie Verrière et ses derivés, Brüssel. Belg. Pat. Nr. 174184 vom 8. Dez. 1903, erteilt 31. Dez. 1903. Elektrischer Ofen für chemische Operationen. Engl. Pat. Nr. 5921 von 1904.

E. R. Taylor, Penn Jan. N. Y. Kanad. Pat. Nr. 83980 vom 17. Nov. 1903. Elektrischer Ofen.

Ch. Westphal, Berlin. Kanad. Pat. Nr. 83835 vom 10. Nov. 1903. Retortenhochofen.

---

1) Elch. Techn. **1904**. 84.

2) Am. Pat. Nr. 756891; man betrachte die Zeichnung Elch. Ind. **2**. 204 und denke darüber nach, ob es möglich ist, eine noch ungeschicktere Konstruktion zu erfinden. Man sollte meinen, Potter habe seinen Ofen nur deshalb gebaut, um die Isolation der Transformatorspulen möglichst rasch anbrennen zu können.

3) Am. Pat. Nr. 773821 vom 24. Mai 1900.

4) Am. Pat. Nr. 770312 vom 20. Sept. 1904; Electroch. Ind. **1904**. 463; vgl. Jahrb. **1902**; Elch. Techn. **1904**. 84 u. 178.

C. A. Keller. Franz. Pat. Nr. 329013 vom 2. Febr. 1903. Verbesserung des elektrischen Schmelz- und Reinigungsverfahrens, darin bestehend, daß die Elektroden nicht eintauchen können, der Strom aber von der einen zur andern mitten durch die geschmolzene Masse hindurchgehen muß, die aus Schlacke und Metall besteht. (Chem. Z. Rep. **1904**. 433.)

R. Zasche, Gablonz a. N. D. R.-Pat. Nr. 150174 vom 14. März 1903; Öst. Pat. Nr. 16378 vom 1. Febr. 1904. Tiegelofen für leicht schmelzbare Metalle. Ein Ventilstiftverschluß, der durch einen Fußtritt zu betätigen ist.

Oakley. Engl. Pat. Nr. 14646 von 1903. Ofen zum Schmelzen von Metall.

A. P. Gaines, Bessemer, Al. Am. Pat. Nr. 759171. Erteilt 3. Mai 1904. Warmblasevorrichtung für metallurgische Öfen.

G. H. Gin, elektrischer Stahlofen. Franz. Pat. Nr. 342101 und Zusatz, s. unter Metalle und J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 904 und 1225.

Soc. an. de Métallurgie Electro-Thermique, Paris. Ungar. Pat. vom 10. März 1904. Mittels Voltabogen geheizter elektrischer Ofen.

H. Harwet, St. Etienne. Am. Pat. Nr. 772354. Elektrischer Ofen.

P. E. Gabreau, Paris. D. R.-Pat. Nr. 153295 vom 30. Aug. 1902; Öst. Pat. Nr. 16454 vom 15. Febr. 1904. Rationelle Erhitzung des Schmelzgutes elektrischer Öfen durch einen oder mehrere den Schmelztiegel spiralförmig bestrahlende Lichtbogen. Eine Drehbewegung des Tiegels oder Lichtbogens und eine auf- und niedergehende Bewegung im Ofengehäuse.

Orbison. Engl. Pat. Nr. 9445 von 1904. Schmelzöfen.

F. Kepp, Brooklyn N. J. Am. Pat. Nr. 753712, erteilt 1. März 1904. Metallurgischer Ofen.

J. Southern, Belleville N. J. Am. Pat. Nr. 760495, erteilt 24. Mai 1904. Ofen zum Schmelzen von Metallen.

W. H. Smyth, Berkeley Cal. Am. Pat. Nr. 761049/50, erteilt 24. Mai 1904. Erzröstofen.

C. Spiegel, St. Petersburg. Am. Pat. Nr. 767179, erteilt 9. Aug. 1904. Ofen zum Schmelzen von Metallen.

A. C. Higgins. Am. Pat. Nr. 775654, El. World a. Eng. **44**. 1057 (1904), J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 1223. Ein Ofen besonders für Korundherst. mit durch fließendes Wasser gekühltem Eisenmantel, um ein Ofenfutter aus erkaltetem Korund zu halten.

Elektrische Erzscheidung.

Elektrostatische Methoden. — Nach J. W. Richards[1] soll eine stationäre Maschine von 1 PS und 10 bis 20000 Volt stündlich $^1/_2$ Tonne Erz liefern bei statischer Scheidung nach Blake.

Negreano beschreibt einige Experimente zur elektrostatischen Scheidung von Metallen aus ihren Erzen.[2] Eine Scheibe wird aus einer metallischen Platte ausgeschnitten und Scheibe und Platte mit den Polen einer Wimshurst-Maschine verbunden. Wird nun ein gepulvertes Gemenge von S und Bleiglätte durch ein Holz-

1) „Anwendungen der Elektrizität in der Metallurgie", El. Rev. **44**. 734.

2) C. r. 15. Dez. 1902; Elch. Ind. **1903**. 222.

rohr auf die metallische Oberfläche geblasen, so bleibt wegen der Elektrisierung beim Durchgang durch das Holzrohr der S auf der einen Platte und nur wenig geht auf die andere Platte. Ähnlich ließ sich Kieselsäure von Metalloxyden trennen, und Negreano glaubt diese Methode zur Trennung von Au von Goldstaub anwendbar.

Ein elektrostatischer Scheider von Dolbear[1] ist in Fig. 155 abgebildet. *A* ist der hochgespannte, Entladungen liefernde Generator, *B* sind zwei isolierte metallische gleichpolige Platten, zwischen zwei nichtleitenden Platten *DD* ist die mit der Stromquelle verbundene leitende Platte *C* angeordnet. Aufgabetrichter *HH* liefern die erforderliche dünne, gleichmäßige Aufgabeschicht. *EE* sind nichtleitende Fächer zur Aufnahme des angezogenen Materiales. Das Material wird bei *B* geladen und sofort abgestoßen, von den Fächern *E* gefaßt, wo es längs *D* abfällt, das nichtleitende Material geht über *F*.

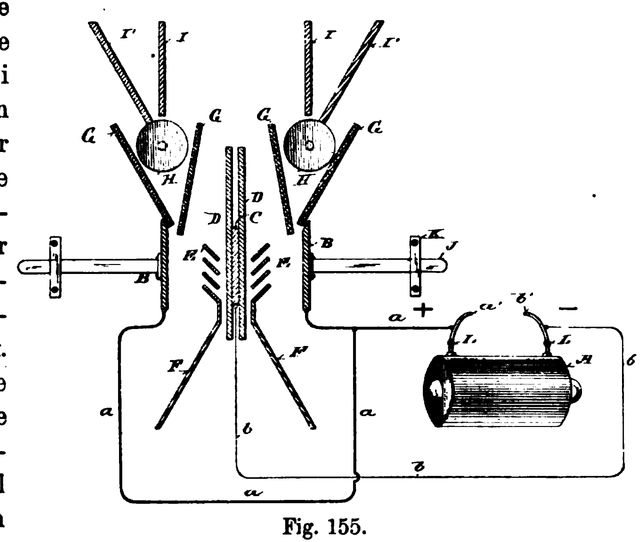


Fig. 155.

Elektromagnetische Methoden. — Eine ausführliche, mit vielen trefflich ausgeführten Figuren ausgestattete Übersicht über elektrostatische und elektromagnetische Scheidung der Mineralien lieferte D. Korda.[2] Die magnetische Aufbereitung von Zinkerzen in Virginia und seinen magnetischen Scheider beschreibt C. Q. Payne.[3] In der Wythe-Grube wird das Roherz zerkleinert, gewaschen, gesiebt; Setzmaschinen lieferten dann Bleikonzentrat und ein zinkeisenhaltiges Produkt, das nach Rösten über einen Zweizylinder-Payne-Scheider ging und dort Eisenerzkonzentrat mit 48% Fe und Zinkerzkonzentrat mit 38 % Zn und 2 % Fe lieferte. Das Erz der Clark-Grube stellt eine innige Mischung von Braun-

1) Am. Pat. Nr. 724679 vom 7. April 1903; Metallurgie **1904**. 82.
2) Ecl. el. **38**. 214, 245, 286.
3) Eng. Min. J. **77**. 1001 (23. Juni 1904); Metallurgie **1904**. 419.

eisenstein und Galmei dar, die im neuen Payne-Scheider mit vier Zylindern ohne Röstung elektromagnetisch geschieden wird. Das erste Zylinderpaar liefert ein rohes Zinkkonzentrat und reine Eisenabfälle, das zweite aus dem rohen Zinkkonzentrat ein Mittelprodukt, das wieder dem ersten Scheiderpaar zugeführt wird, und ein reiches Zinkkonzentrat mit 42 % Zn. Das Prinzip dieses Payne-Scheiders ist bereits im Jahrb. **1903** beschrieben. (Fig. 156 bis 158.) Fig. 156 zeigt das Prinzip der „magnetischen Trommel", geriffelte Stahlplatten in Nuten des aus nichtmagnetischem Material hergestellten Zylinders eingesetzt. Das erste Feld des Scheiders wird durch zwei feststehende Magnete gebildet, um

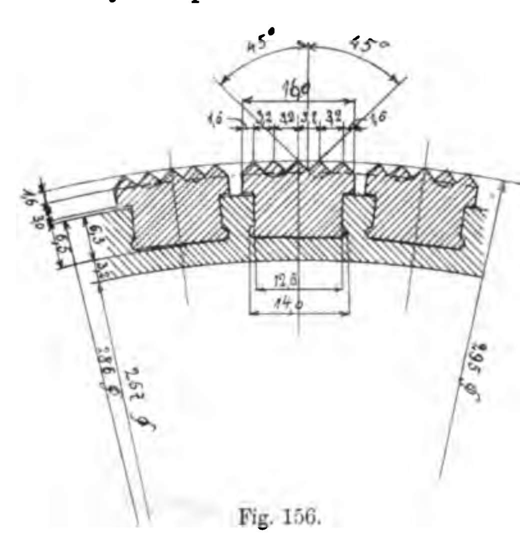


Fig. 156.

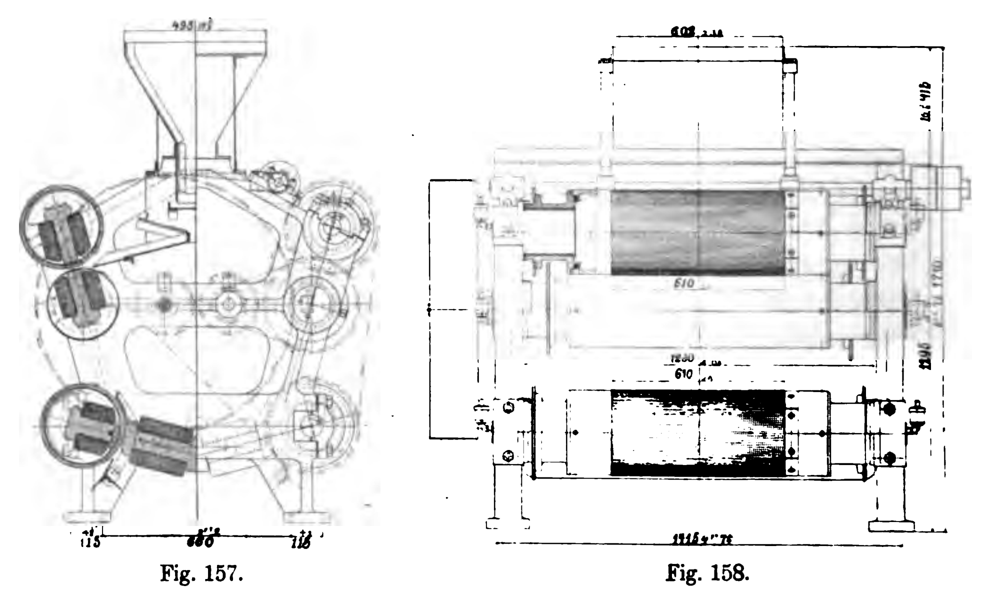


Fig. 157. Fig. 158.

welche eine obere gezahnte magnetische Trommel läuft, die das Magnetische auszieht, die untere glatte Messingtrommel führt das Nichtmagnetische ab, von welcher dieses in das zweite stärkere Feld gelangt, das durch zwei einander gegenüberstehende Polstücke ge-

bildet wird. Eine nichtmagnetische Führungsplatte bringt das Material zwischen die Pole und in direkte Berührung mit der magnetischen Trommel, die in diesem Falle schwach Magnetisches auszieht und scheidet.

Analog diesem Vorgange will auch die Elektromagnetische Gesellschaft m. b. H. die magnetische Trennung wiederholen und zwar unter Verstärkung des magnetischen Feldes, um auch die schwach magnetisierbaren Bestandteile zu scheiden. Hierbei wird als Zusatzpatent[1] zum D. R.-Pat. Nr. 127701 vorgeschlagen, die Walzenpaare dicht übereinander anzuordnen, so daß bei vier übereinandergeordneten Walzen die zweite und vierte bewickelt sind. Zwischen erster und zweiter Walze findet die Vorscheidung und zwischen vierter und dritter Walze, welches Feld durch Induktion von der zweiten Walze aus verstärkt ist, findet die Feinscheidung statt.

Eine Trennung schwachmagnetisierbarer und starkmagnetisierbarer Körper in einer Prozedur will die Anordnung von C. E. Knowles, Young Cooley und Elmore in Joplin und Brinkerhoff, O'Keefe und Herrin in Carthage bewerkstelligen.[2] Das Gut wird auf einer Rüttelbahn *a* (Fig. 159) in das magnetische Feld, das durch zwei winklig zueinander gestellte Polstücke *b* und *c* gebildet wird, gebracht. Ein magnetisch erregbares Band *d* mit magnetisierbaren Körpern *e* zieht beim Durchgange zu dem allmählich stärker werdenden magnetischen Feld zunächst die stärker magnetisierten und im Maximum der Feldstärke die schwächer magnetisierten Erzteile aus; diese fallen beim Austritt aus dem Felde zuerst ab, jene später, und lassen sich so beide Sorten trennen.

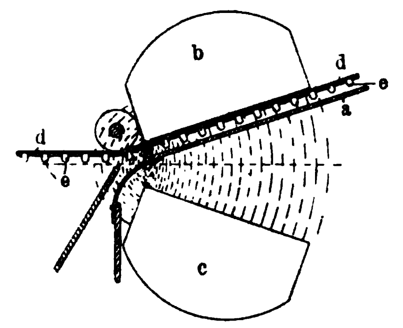


Fig. 159.

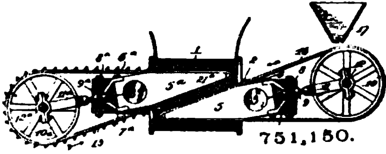


Fig. 160.

Eine Ausgestaltung des Vorschlages von Ross[3], das Magnetische aus der Bahn des Unmagnetischen abzuheben, stellt die Anordnung von Ellen Oviatt und Alex. Dean, Denver[4], dar. Fig. 160 dürfte

1) D. R.-Pat. Nr. 149952 vom 12. Febr. 1903; Stahl u. Eisen **1904**. 1090.

2) D. R.-Pat. Nr. 152991 vom 25. Nov. 1902; Stahl u. Eisen **1904**. 1390.

3) Vgl. Langguth, „Elektromagnetische Aufbereitung" S. 40. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

4) Am. Pat. Nr. 751100 und 751150.

das Prinzip veranschaulichen. Im Zwischenraume der keilförmigen Pole eines Elektromagneten läuft ein Materialband und entgegengesetzt ein Band mit den beweglichen Polen.

Scheidung von Eisenerz und Apatit in Luleå und Grängesberg behandelt de Launay. In Luleå wird das Erz fein gemahlen, Monarchseparatoren ziehen den Magneteisenstein heraus. Eine folgende mechanische nasse Aufbereitung — Setzsiebe, Herde — trennt Roheisenstein von den phosphorhaltigen Produkten. Diese werden mit 30% Soda geglüht, geben 21,5% lsl. Phosphorsäure und werden verkauft; der feine Magnetit wird brikettiert. In Grängesberg werden 350 t täglich von Wenström-Scheidern in Taubes und Magnetit getrennt, Klarerz im Wasserstrom, größere Stücke trocken.[1]

Zwei neue, schwedische Scheidertypen sind die Appp. von Forsgren und Ericson.[2] Ersterer verarbeitet in Grängesberg Grobes von 1 bis 35‰ Korn, bei 15 Amp. × 110 Volt 10 t per Stunde. Zwischen den Polen von fünf hufeisenförmigen Magneten drehen sich sekundäre Pole konzentrisch auf einem horizontalen Rad.

Der App. von Ericson scheidet Erze unter 1‰ Korn. Zwei Magneträder, auf horizontaler Welle befestigt, arbeiten mit der Hälfte ihres Querschnittes im Wasser, am oberen Teil spült ein kräftiger Wasserstrahl das Magnetische ab, das Unmagnetische wird als Trübe durch einen Bodenschieber entfernt.

Patente.

Hernadvölgyer Ungar. Eisenindustrie A.-G., Budapest. Ungar. Pat. vom 11. Nov. 1903. Scheiden von Erzen auf elektromagnetischem Wege und Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.

J. N. Mahoney, Brooklyn. Am. Pat. Nr. 777039, erteilt 6. Dezbr. 1904. Elektromagnetischer App.

Dawes. Engl. Pat. Nr. 27298 von 1903. Vorrichtung zum magnetischen Trennen von Erzen.

The Cattermolle Ore Concentration Syndicate Limit., London. Belg. Pat. Nr. 174500 vom 26. Dezbr. 1903. Abscheiden und Klassifizieren der metallischen Bestandteile von Erzen (mit einer Emulsion von Öl und Seifenwasser).

F. O. Schnelle, Frankfurt a. M. Belg. Pat. Nr. 177963, ausg. 30. Juni 1904. Elektrostatische Scheidung von Erzen.

F. T. Snyder, Oak Park (Ill.). Engl. Pat. Nr. 28399, 1903. Verbesserungen an magnetischen Scheidern zur Behandlung von Materialien geringer Permeabilität.

E. Bardolle, Paris. D. R.-Pat. Nr. 157674 vom 11. Aug. 1901. Vorrichtung zum Trennen gasförmiger Gemische durch Schleuderkraft.

---

1) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **52**. 125 (1904); Chem. Z. Rep. **1904**. 102.

2) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **1904** 139, 165; Metallurgie **1904**. 82; Glückauf **40**. 77 (1904).

H. F. Campbell, Melrose (Mass.). Engl. Pat. Nr. 6811 vom 24. März 1903. Behandlung von Erzen. Vorbehandlung für magnetische Absonderung durch allmähliches Erhitzen; z. B. zuerst auf Rotglut, wodurch Pyrite und eisenhaltiges Metall magnetisch wird, Zinkblende bleibt unangegriffen, bei weiterem Erhitzen können andere Teile des Erzes magnetisch werden. Gold- und silberführende Eisensulfiderze oder eisenhaltige Manganerze lassen sich so vorbehandeln und sukzessive trennen.

Th. A. Edison, Llewellyn Park (N. J.). Am. Pat. Nr. 754756. Verfahren zur Trennung von Erzen von magnetischer Gangart. Magnetische Erze mit wenig unmagnetischem Material werden zerkleinert, um diese aufzuschließen, dann eine bestimmte Menge unmagnetisches Grobes zugesetzt und nun in magnetischen Separatoren getrennt. Das magnetische Feine wird mit dem Groben erhalten und letzteres wird dann vom ursprünglich unmagnetischen Material leicht getrennt.

Derselbe. Am. Pat. Nr. 759358 vom 10. Mai 1904, wie D. R.-Pat. Nr. 130053, vgl. Jahrbuch 1902, S. 653.

Myron Dings, Milwaukee. Am. Pat. Nr. 755282. Elektromagnetische Separatoren, zwei durch nichtmagnetisierbares Material getrennte, horizontale Ringe an vertikaler Drehachse befestigt. Exzentrisch ein Elektromagnet zwischen den zwei Ringen.

Galvanotechnik und verwandte Gebiete.

A. Literatur.

Das Gesamtgebiet der Galvanotechnik lautet ein Vortrag von H. Paweck.[1]

Eine Übersicht über die 1903 erschienenen deutschen Patente dieses Gebietes gab H. Stockmeier.[2]

Brandely ist der Vf. des Nouveau manuel complet de galvanoplastie.[3]

B. Oberflächenbehandlung.

In Z. Elch. **10**. 615 ist nach Neuste Erf. und Erfahr. **31**. 206 über das Beizen von Eisen unter Mitwirkung des galvanischen Stromes berichtet. Damit sich kein Metall, sondern nur die Oxydhaut löst, wird empfohlen, das Metall während der Auflsg. in einem Bade, welches durch Auflösen von 1 kg NaCl und 1,5 kg H_2SO_4 in 20 l Wasser bereitet ist, kathodisch (?) zu polarisieren. Eiserne Schienen am Boden des Gefäßes bilden den negativen Pol.[4]

---

1) Z. Elch. **10**. 880. 2) Chemikerz. **1904**. 182.
3) 2 Vol. de l'Encyclopédie Roret, Paris.
4) Vgl. Vereinigte Electric.-A.-G., Jahrbuch 8. 569.

Die im Jahrb. **9.** 670 erwähnte elektrovakuose Belegung von T. A. Edison[1] wird nach P. Ardy[2] so ausgeführt, daß die im Vakuum durch Funkenentladungen zu verstäubenden Metalle sich auf Zylindern befinden, die mit kleinen Magneten versehen sind und mittels dieser von einem außerhalb der Glocke befindlichen, rotierenden Hufeisenmagneten in rasche Drehung versetzt werden. Auf diese Weise werden Phonographenplatten, um sie haltbar zu machen, mit einem sehr dünnen Goldüberzug versehen, was jedoch nach Ardy leichter auf elektrolytischem Wege zu erzielen ist.[3]

M. J. Baudot entfettet Gewebe, indem er sie durch eine in Elektrolyse befindliche Sodalsg. hindurchzieht. Die Entfettung soll außerordentlich rasch vor sich gehen. Die entstandenen Seifenlsgg. werden zur Gewinnung der freien Fettsäuren in besonderen Gefäßen elektrolysiert.[4]

H. Bremer benutzt den Lichtbogen zum Überziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen, indem er den Gegenstand mit dem zu übertragenden Stoff allseitig in Berührung bringt, um durch Lichtbogenbildung auf der gesamten Berührungsfläche eine gleichmäßige Stoffübertragung zu erzielen. Man kann z. B. den Gegenstand als Kathode in ein Gefäß eintauchen, in welchem der zu überführende Stoff in lockerer Beschaffenheit als Anode so untergebracht ist, daß er die Kathode auf einer großen Fläche berührt.[5]

Eine ausführliche, sehr instruktive und mit guten Abbildungen ausgestattete Abhandlung über die elektrische Beizung von Metallen veröffentlichte C. F. Burgess.[6] Die Abhandlung beschäftigt sich insbesondere mit der Entfernung des Messings, welches nach dem Hartlöten von Fahrradteilen usw. die der Lötstelle benachbarten Teile verschmiert.

S. Cowper-Coles locht Metallbleche auf elektrolytischem Wege, indem er sie (unter passend geformten Gummiringen) als Anode in rasch strömender Schwefelsäure gegenüber einem als Kathode benutzten Metallstab einschaltet.[7]

---

1) S. hierzu L. Houllevigue, Ionoplastik, Chem. Centr. **1.** 1246 (1904).

2) Electricien **27.** 277; Chemikerz. Rep. **1904.** 348.

3) Vgl. Edisons Am. Pat. Nr. 767216; Elch. Ind. **2.** 364, eine Verbesserung des im Jahrbuch **9.** 670 beschriebenen App.; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 871.

4) Franz. Pat. Nr. 342108; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 899.

5) D. R.-Pat. Nr. 147378, Zus. zu Nr. 139594.

6) Elch. Ind. **2.** 8.

7) Näh. L'Ind. électrique **13.** 62; Elch. Ind. **2.** 28; Elch. Techn. **1904.** 21.

W. F. L. Frith ersann ein Verfahren zum Anlassen und Zähemachen von Eisen und Stahl durch gleichzeitige Behandlung desselben mit Quecksilberdampf und Elektrizität.[1]

J. M. Gledhill härtet Stahl als Anode in starker Pottaschelsg. durch einen zwischen Anode und Elektrolyt erzeugten Lichtbogen von allmählich gesteigerter Spannung, wodurch eine sehr vollkommene und leicht regulierbare Härtung erreicht wird.[2]

Über das zu eminenter praktischer Bedeutung gelangte Verfahren des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins zum Durchschmelzen von Eisen, Ofensauen usw. unter gleichzeitiger Wirkung von Gebläse unter Lichtbogen s. das D.R.-Pat. Nr. 151299.

Die Oberflächenkohlung von Eisen nach dem Verfahren der Kryptolgesellschaft ist bereits unter Carbid erwähnt.[3]

Allgemeines über die Bearbeitung metallischer Oberflächen in der Galvanotechnik s. E. Hüttner.[4]

R. Keil[5] erfand ein Verfahren der Flächenmusterung von Blechen durch Bedrucken mit Farben und galvanischen Niederschlägen von Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß mit Paraffin und mit Harzen versetzte Blechdruckfarben angewandt werden, um einen auf dem Wege des Blechdrucks druckfähigen und namentlich auch für alkalisch reagierende galvanoplastische Bäder widerstandsfähigen Druckgrund durch bloßes Aufdrucken erzeugen zu können.

Ein Verfahren zum Fertigmachen von emaillierten Metallgegenständen — von C. R. Manning — besteht in der Verkupferung oder Vernickelung der Gegenstände vor dem Emaillieren zum Zwecke der Schonung der Metallflächen gegen Oxydation beim darauffolgenden Einbrennen der Emaille.[6]

J. Nelson reinigt Zinkoberflächen, indem er sie als Kathoden gegenüber Eisenblechen in eine Lsg. von etwas KCN, Na_2CO_3, NaOH und NH_3 in Wasser einhängt. Er brauchte bei 7 Volt 30 Amp./qm.[7]

In Elch. Ind. 2. 121 wird für die Verwendung des Kalis als Dekapiermittel für galvanotechnische Zwecke eine Lanze gebrochen.

A. A. Knudson besprach die Korrosion der Metalle durch Elektrolyse.[8]

1) D. R.-Pat. Nr. 154590.
2) The Electrician 54. 171.
3) Chemikerz. 1904. 1133.
4) Österr. Chemikerz. 7. 413.
5) D. R.-Pat. Nr. 154205.
6) Am. Pat. Nr. 746724; Elch. Ind. 2. 71.
7) Am. Pat. Nr. 768818; Elch. Ind. 2. 466.
8) El. Rev. 42. 604.

Entzinnung und ähnliches.

Der Engineer vom 1. Juli 1905 berichtet nach El. Rev. **44.** 933 (1904) (W. Kershaw) über die gebräuchlichen Entzinnungsprozesse (Claus, Garcia, Gelsharpe, Goldschmidt, Smith and Gutensohn).[1] — Nach Journ. de l'Électrolyse **187.** 6 haben sich die Metallwerke in Hemelingen und die British Electric Separating Co. nach dem von Keppich, Jahrb. **9.** 668, beschriebenen Verfahren auf die elektrolytische Entzinnung von Weißblechabfällen eingerichtet.

C. V. Schou berichtet über das Entzinnungsverfahren nach Bergsoe[2] in ausführlicher Form.[3]

Im L'Électricien **28.** 48 ist das im Jahrbuch **8.** 570 erwähnte Entzinnungsverfahren von H. W. Hemingway genauer beschrieben.[4]

H. Mennicke[5] erhielt das D.-R.-Pat. Nr. 152989 auf seine elektrolytische Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle. Als Elektrolyt dient eine mit NH_4Cl versetzte Lsg. des Doppelsalzes $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$. Das Sn scheidet sich silberweiß und kompakt ab. Das während der Elektrolyse frei werdende NH_3 wird durch org. Säuren gebunden, die unter Einwirkung der Elektrolyse unter Entw. von CO_2 zerfallen. Zugleich entstehen oder müssen zugegen sein mehrere org. Säuren, welche auf die Fremdmetalle lösend einwirken. Aus dem als Fremdkörper entstehenden basischen Bleiacetat wird durch CO_2 Bleiweiß gefällt, wobei die Temp. nicht unter 50° sinken darf. Von org. Säuren sind besonders geeignet: Milch-, Bernstein-, Oxal-, Apfel- und Oxybuttersäure. Der Elektrolyt regeneriert sich durch den Prozeß von selbst.[6]

H. Paweck schrieb in der Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **1903.** 341 über die Praxis der elektrolytischen Entzinnung.

E. Quintaine erhielt das Am. Pat. Nr. 699012 auf eine Verbesserung seines bereits im Jahrbuch **9.** 668 erwähnten Entzinnungsverfahrens, darin bestehend, daß er dem aus saurem Zinnnitrat bestehenden Elektrolyten Ammonsulfat statt Salmiak zusetzt. Er arbeitet mit 1,7 Volt und 20 bis 25 Amp./qm.[7]

---

1) Z. Elch. **10.** 647; Elch. Ind. **2.** 369.
2) Vgl. Jahrbuch **8.** 570.
3) N. Y. El. Rev. **45.** 539; Elch. Techn. **1904.** 184.
4) Chemikerz. Rep. **1904.** 246.
5) Vgl. Jahrbuch **9.** 668.
6) Chemikerz. **1904.** 708.
7) Elch. Ind. **2.** 239; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 550.

Das D. R.-Pat. Nr. 150444 von T. H. Twynam, Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen, ist identisch mit dem im Jahrbuch **9.** 669 erwähnten Am. Pat. Nr. 703165.[1]

C. Apparate.

Eine Übersicht über die bisherigen, aus kommerziellen Rücksichten resultatlos verlaufenen Versuche zur elektrolytischen Erzeugung von Kupferdraht nach einem Artikel in Electroch. a. Metall. vom Januar 1904 s. Elch. Ind. **2.** 115.

Das Am. Pat. Nr. 770148, Elektroplattierapparat, von J. Bailey ist identisch mit dem im Jahrbuch **10.** 819 erwähnten Engl. Pat.[2]

Das Engl. Pat. Nr. 20896 von 1904 des A. F. Bosquet beschreibt die Herst. von Kupferhohlformen für Maschinenteile usw. durch Verkupfern leitend gemachter Paraffinstücke usw. und nachheriges Ausschmelzen derselben.[3]

W. F. Cann konstruierte auswechselbare Anodenhaken für die Galvanotechnik.[4]

Die Columbus-Elektrizitäts-Gesellschaft erhielt das D. R.-Pat. Nr. 150563 (Zusatz zu Nr. 144548, Jahrbuch **10.** 819, Franz. Pat. Nr. 328282, J. d'Électrol. **1.** 17 [1904]) auf eine Ausführungsform der Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode beim Plattieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Anode mit Abstandshaltern versehen und zwecks Parallelführung an einem oberhalb des Bades verschiebbaren Wagen aufgehängt ist.

Der Apparat von J. H. und A. Collis und W. Head dient kräftiger Elektrolytzirkulation. Am Boden des Bades sind gelochte Rohre angebracht, durch welche der Elektrolyt kontinuierlich unter hohem Druck gepreßt wird.[5]

G. K. Cheney ersann eine besondere Art der Verkupferung bezw. der Vervielfältigung von Notenscheiben für Musikautomaten.[6]

Die Am. Pat. Nr. 758430 und 758513 von G. E. Dunton betreffen Einzelheiten zu Zirkulationseinrichtungen für den Elektrolyten, insbesondere bei Verkupferung.[7]

---

1) Chemikerz. **1904.** 389.

2) Elch. Ind. **2.** 466.

3) J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 1227.

4) Am. Pat. Nr. 745479; Elch. Ind. **2.** 34.

5) Engl. Pat. Nr. 15317 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 549, eine uralte „Erfindung".

6) Am. Pat. Nr. 758352; Elch. Ind. **2.** 242.

7) Elch. Ind. **2.** 239; J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 549; Elch. Techn. **1904.** 116.

F. Greenfield konstruierte Aufhängevorrichtungen für Anoden in galvanischen Bädern und empfahl aus ringförmigen durch radiale Stücke miteinander verbundenen Teilen bestehende Anoden, durch deren Löcher der Elektrolyt bequem zirkulieren kann.[1]

Der Elektrolyseur von W. J. und J. H. Jory[2] dient der Extraktion von Edelmetallen. Näheres Elch. Ind. **2**. 238.

Der Elektroplattierapp. von W. R. King zum Plattieren kleiner Gegenstände besteht aus einer rotierenden, aus Korbgeflecht gebildeten Trommel mit eigenartiger Kontaktvorrichtung für das Kathodengut.[3]

Eine voltametrische Wage mit selbsttätig schließenden und bei Erreichung der gewünschten Niederschlagsdicke den Stromdurchgang unterbrechenden Kontakten baute G. Langbein & Co. Der Wagebalken ist von der Stromleitung gänzlich ausgeschlossen.[4]

J. Meurant baute einen App. zur Massengalvanisation mit drehbarem Kathodengestell, auf dem die kleinen Gegenstände einzeln mit Spielraum so gelagert werden, daß ihre Achsen seine Drehungsachse derart schneiden, daß die Gegenstände alle ihre Flächen der Anode darbieten und infolge der Drehung des Gestells ihre Auflagepunkte sich ständig ändern.[5]

L. Potthoff baute einen App. zur gleichzeitigen Galvanisierung einer großen Anzahl von Gegenständen für kontinuierlichen Betrieb. Er ist mit einer verschiebbaren Zuführung für das Kathodengut versehen. Die Kontaktpunkte zwischen letzterem und dem Träger werden durch die Bewegung der Gegenstände fortwährend geändert.[6]

W. Pfanhauser machte Mitteilungen über voltametrische Wagen in der Technik und beschrieb die bei der Firma Gerhardi & Co. in Lüdenscheid (Inhaber C. Steinweg) und anderwärts ausgeführten Anlagen.[7]

Der bereits im Jahrbuch **10**. 824 erwähnte Plattierapparat für kleinere Gegenstände von J. W. Robergel wurde in L'Ind. Élch. **1904**. 39 ausführlich beschrieben.[8]

Die Siemens-Schuckert-Werke ließen sich Vorrichtungen zum ununterbrochenen Plattieren von Bandeisen schützen, bestehend in besonders gearteten Scheuer- und Schleifvorrichtungen, Bewegungs-

1) Engl. Pat. Nr. 11579 von 1903; Elch. Techn. **1904**. 78.
2) Am. Pat. Nr. 757557.
3) Elch. Ind. **2**. 466.
4) D. R.-Pat. Nr. 147937.
5) D. R.-Pat. Nr. 152724.
6) Engl. Pat. Nr. 14059 von 1904; Elch. Ind. **1904**. 174; vgl. Jahrb. **8**. 571.
7) Z. Elch. **10**. 889; vgl. Jahrb. **10**. 820.
8) Franz. Pat. Nr. 331953.

einrichtungen durch das Beiz- und Galvanisierbad und einer Aufwickelvorrichtung.[1]

W. H. Welsh fertigt Überzüge besonderer Art für Elektrotypie durch Aufbringen elektrolytisch erzeugten Kupferpulvers auf den Bildstock.[2]

D. Allgemeine Verfahren.

Zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten lautet ein höchst interessanter Artikel von R. Amberg, auf den wir hier verweisen müssen.[3] Das wesentliche Resultat der Arbeit ist, daß bei schneller Rotation der Elektrolyte das ausgeschiedene Metall deswegen fester an den Elektroden haftet, weil durch den erhöhten Druck die Ausscheidung des festen Metalles erleichtert wird.[4]

Die Chemie der Galvanotechnik lautet ein ausführlicher Artikel von W. D. Bancroft.[5] Fast das ganze Gebiet der Metallplattierung wird kurz aber aufs gründlichste behandelt und die Lektüre dieses Aufsatzes, der sich im Auszug nicht wiedergeben läßt, sei allen Interessenten empfohlen. — A. G. Betts, L. Kahlenberg, E. F. Kern und C. F. Burgess widersprachen (a. a. O.) den Äußerungen Bancrofts zum Teil. Auch diese Diskussion zu verfolgen ist höchst interessant.

W. L. Baylay und W. A. Tritton erhielten das Engl. Pat. Nr. 19801 von 1903 auf galvanisch niedergeschlagene Kühlmäntel für Gasmotoren u. a.[6]

Die im Jahrbuch **10.** 824 erwähnte Methode zur Erzeugung dichter Niederschläge der Soc. anon. le Carbone wurde auch in Frankreich patentiert.[7]

E. Resque verspricht sich zwecks Aktivierung galvanischer Niederschläge besondern Erfolg von der Einwirkung eines magnetischen Kraftfeldes auf die Elektroden und den Elektrolyten.[8]

W. Kenyon und S. Hobson verkupfern oder vergolden Metallgegenstände galvanisch vor der Emaillierung.[9]

---

1) D. R.-Pat. Nr. 156568.

2) Am. Pat. Nr. 752493; Elch. Techn. **2.** 114. 3) Z. Elch. **10.** 853.

4) Über den Einfluß des Rührens in geschmolzenen Elektrolyten s. das Engl. Pat. Nr. 12083 von 1903 von E. A. Ashcroft, Elch. Techn. **1904.** 19.

5) Elch. Ind. **2.** 389, 400; J. Soc. Chem. Ind. **1904** 1098; Elch. Techn. **1904.** 160. 6) Elch. Techn. **1904.** 7.

7) Chemikerz. **1904.** 576; L'Ind. Élch. **1904.** 37; Franz. Pat. Nr. 331930.

8) Franz. Pat. Nr. 327654; Journal de L'Élektrolyse **188.** 12 (1904).

9) Und auf so etwas bekommen die Erfinder das Engl. Pat. Nr. 14219 von 1903, J. Soc. Chem. Ind. **1904.** 607.

M. P. Lloyd empfiehlt als Diaphragma für galvanische Bäder solche, welche einen Gehalt von vollkommen unlöslichem Eiweiß oder ähnlichen Stoffen besitzen, z. B. mit Formal behandelte, mit Leim getränkte Gewebe. Er erzeugt so mit besonders guter Energieausbeute unmittelbar bearbeitungsfähige Metallniederschläge.[1]

R. Namias gibt im Monit. Scient. **1904**. 487 Rezepte für folgende Bäder: Ni, Ag, Cu, Messing, Au, Pt, Fe.[2]

Derselbe besprach versch. Bäder für die Galvanostegie.[3]

U. Paoli empfahl zur Leitendmachung nicht leitender Gegenstände zunächst zu firnissen und dann mit einem Pinsel ein Gemisch aus Cu-, Zn-, Sn- und Fe-Staub aufzureiben.[4]

Sperry behandelt[5] den Einfluß org. Substanzen in galvanischen Bädern.

In Erfind. u. Erfahr. **31**. 250 wird die Darst. von Harzformen für Galvanoplastik beschrieben.[6]

E. Diverse Verfahren.

Niederschläge auf und aus Aluminium. Ein ausführlicher Artikel von F. Burgess und C. Hambuechen behandelt die Galvanotechnik des Aluminiums.[7]

J. Creswick und H. Shaw empfehlen Aluminium vor der Plattierung in einem Bade aus Chlorzinn und Ammoniakalaun zu verzinnen.[8]

Über die auf Aluminium bei elektrolytischer Behandlung sich bildenden Tonerdehäute s. W. R. Mott, Elch. Ind. **2**. 268.

Derselbe stellte fest, daß in Natriumphosphatlsg. auf Aluminiumanoden ein Häutchen entsteht, welches das Metall sehr widerstandsfähig gegen Salzsäure macht.[9]

C. und L. Michelis, C. Kruse und O. Kuhn empfehlen das Versilbern von Aluminium vor dem Löten.[10]

---

1) D. R.-Pat. Nr. 150841.
2) S. a. Chemikerz. Rep. **1904**. 216; J. de l'Electrol. **199**. 4 (1904).
3) Chem. Centr. **2**. 623 (1904).
4) Ib. **2**. 674 (1904).
5) Metal Industry, Dez. 1903; Elch. Ind. **2**. 28.
6) Z. Elch. **10**. 614.
7) Elch. Ind. **2**. 85; vgl. hierzu die Bemerkung J. de l'Electrol., **186**. 2 (1904).
8) Engl. Pat. Nr. 21609 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. **904**.
9) Elch. Ind. **2**. 129.
10) Engl. Pat. Nr. 26375 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 941.

H. E. Patten erhielt aus Lsgg. von $AlBr_3$ in Bromäthyl kristallinische Aluminiumniederschläge.[1]

Verbleien. Bertrand[2] verstählt Eisen, auch Gußeisen, in einem durch vierstündiges Kochen von 50 g KBr, 600 g NH_4Cl, 250 g Eisenfeilspäne und 10 l Wasser zubereiteten Bade, worauf sich die Gegenstände im Schmelzfluß oder galvanisch verbleien oder verkupfern lassen sollen.

Verkupfern. Ein ausführliches Referat über Verkupferungsmethoden nach einer Publikation von Cowper-Coles s.[3] Im Journ. de l'Électrol. **187**. 6 (1904) findet man ein Referat nach Elch. a. Metall. über die elektrolytische Fabrikation von Kupferdrähten nach dem System Elmores. — Über das Verfahren Harrisson und Day für Herstellung von Kupferrohren und Blechen wird in L'Ind. Élch. **1904**. 21 ausführlich berichtet.[4]

Zur Schnellkupferplastik ohne Umrühren und Erwärmen empfahl S. v. Maximowitsch die Anoden horizontal über den Kathoden aufzuhängen (dazwischen ein Seidengazenetz zum Auffangen des Anodenschlammes), so daß die konz. anodisch gebildete $CuSO_4$-Lsg. stets direkt zur Kathode herabfließt.[5]

C. und L. Michelis, C. Kruse und O. Kuhn empfehlen vor dem Vermessingen in alkalischer Lsg. zu verkupfern.[6]

W. Pfanhauser beschrieb in Metallurgie **1**. 318 die Verkupferungsanlage der Londoner Cupron Art Metal Works.[7]

Antifriktionsmetall aus abwechselnden Lagen von Graphit und Elektrolytkupfer beschrieb Rieder.[8]

Messingbäder betreffend s. die Diskussion zwischen Pfanhauser und G. Langbein in der Z. Elch. **10**. 23.

In Elch. Ind. **10**. 200 findet man ein Referat aus dem Aprilheft der Metal-Industry über Mitteilungen von F. P. Davis, betreffend Messingbäder.

Versilberung. An derselben Stelle werden die Vorzüge von Cyansilberbädern gegenüber den Chlorsilberbädern besprochen.

R. Namias empfiehlt, den Cyanidbädern zeitweise etwas KCN und einbasisches Kaliumcitrat hinzuzufügen.[9] Derselbe gibt ebenda

---

1) Elch. Ind. **2**. 413.
2) Franz. Pat. Nr. 326642; J. de l'Électrol. **188**. 12 (1904).
3) Elch. Ind. **2**. 27; vgl. Jahrb. **10**. 825.
4) Chemikerz. Rep. **1904**. 104; vgl. Jahrb. **10**. 825.
5) Chem. Centr. **2**. 1773 (1904); Chemikerz. Rep. **1904**. 364.
6) Engl. Pat. Nr. 26376 von 1903; J. Soc. chem. Ind. **1904**. 941.
7) Elch. Techn. **1904**. 130. 8) Chemikerz. Rep. **1904**. 16. 9) Ib. **1904**. 216.

ein Messingbad, aus 50 g Kupferacetat, 25 g $ZnCl_2$, 250 g Na_2SO_3. 35 g $(NH_4)_2CO_3$ und 110 g KCN in 3 l Wasser bestehend an. — Ebenda wird auch ein natriumsulfidhaltiges Kupferbad empfohlen.

Über die Stromausbeute bei elektrolytischen Silberbädern für Starkversilberung und bei bewegten Kathoden in cyanidhaltigen Silberbädern s. W. Pfanhauser.[1]

J. Schiele erhielt das Franz. Pat. Nr. 320696 auf sein im Jahrb. **10**. 825 erwähntes Versilberungsverfahren.[2]

Vergoldung. Über die interessanten Verfahren der nassen Vergoldung von Nichtleitern von F. Herrmann s. dessen D. R.-Pat. Nr. 147562 und 150442.[3]

Ein Platinbad empfahl R. Namias.[4]

Vernickelung. Praktische Winke über Vernickelung werden in: Erfindungen und Erfahrungen **30**. 518 mitgeteilt. S. auch Elch. Ind. **2**. 248. (Vernickelung von Zinkblechen.)

M. Brandely, gab ausführliche Vorschriften über die Vernickelung von Zinkblechen.[5]

J. W. Aylsworth erhitzt die Gegenstände zunächst in einer reduzierenden Atmosphäre, vernickelt sie sodann, erhitzt nochmals auf Schweißtemperatur und läßt wiederum reduzierend erkalten.[6]

A. A. Beadle berichtete über Nickelbäder und über die wichtigen Resultate von O. W. Brown[7], über welche in der Z. Elch. **10**. 34 berichtet ist.[8]

Über die im Jahrb. **10**. 826 erwähnte Methode von Th. A. Edison s. Chemikerz. Rep. **1904**. 104.

Ein Borsäure und Zitronensäure enthaltendes Nickelbad empfahl R. Namias.[9] — Nach A. Grésil[10] ist Borsäure zu diesem Zwecke schon lange empfohlen worden. Er meint auch, daß das Bad von Namias zu wenig Nickel enthielte und verbreitete sich ferner über geeignete Silber- und Kupferbäder.[11]

Langbein u. Co. erhielten das Franz. Pat. Nr. 320553 auf ihr im Jahrb. **9**. 671 erwähntes Vernickelungsverfahren.

---

1) Z. Elch. **10**. 68 und 101; Polemik gegen Langbein.
2) J. de l'Électrol. **186**. 20 (1904).
3) Chem. Ind. **1904**. 26 und 198.
4) Chemikerz. Rep. **1904**. 216.
5) J. de l'Électrol. **198**. 2 (1904).
6) Am. Pat. Nr. 765371; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 828; vgl. Edison, Jahrb. **10**. 826.
7) Elch. Ind. **2**. 459, nach Septemberheft der Metal Ind.
8) Ind. élch. **1904**. 14; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 754.
9) Ebenda 216.
10) Monit. scient. **1904**. 675.
11) Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 904.

Verzinkung. In El. Eng. **33**. 734 wird das Verzinken von Zentrifugen für Zuckerfabriken und andere schwere Gegenstände beschrieben.

Das im Jahrb. **9**. 675 erwähnte Verfahren von Cowper-Coles ist im J. de l'Électrol. **192**. 2 (1904) genau beschrieben.

Über das im Jahrb. **10**. 828 erwähnte Wanderbad von O. Gabran s. auch.[1]

E. Goldberg erhielt das D.R.-Pat. Nr. 151336 auf sein im Jahrbuch **10**. 827 erörtertes Verfahren zur Verzinkung unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten eine Lsg. von Pyridinbasenverbindungen zugesetzt wird.

J. Meurant erhielt das D.R.-P. Nr. 154492 auf sein im Jahrbuch **9**. 675 erwähntes Verzinkungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bade eine Gummiart, arabisches Gummi, Kirschgummi und dergl. zugesetzt wird.

O. Nagel berichtete[2] über elektrolytische Zinkgewinnung.

W. Pfanhauser berichtete[3] über die Verzinkungsanlage des Erzherzogl. Hüttenwerkes Karlshütte in Schlesien.

H. Paweck erhielt das Österr. Pat. Nr. 14336 von 1902 auf sein im Jahrb. **10**. 827 erwähntes Verzinkungsverfahren.[4]

Der im Jahrbuch **10**. 828 erwähnte Prozeß von J. Szirmay ist in El. Rev. **43**. 854[5] beschrieben.

Siemens u. Halske erhielten das Engl. Pat. Nr. 16396 von 1904 zur Absch. dichten Zinkes aus Sulfatlsgg. mit unlsl. Anoden.[6]

F. Kunschert berichtete über Zinkabsch. aus Oxalatlsg.[7]

Über Elektrolyse einer Lsg. von Chlorzink in Aceton berichtete Patten.[8]

Verkadmiung. Ein cyankalisches Kadmiumbad empfahl A. Fischer.[9]

Eine ausführliche Abhandlung über die Praxis der Verkadmiung s. C. Cowper-Coles.[10]

Verstählung. Ein ammoniumcitrathaltiges Eisenbad empfahl R. Namias.[11]

---

1) J. de l'Électrol. **195**. 7 (1904); L'ind. Élch. **1904**. 47.
2) Elch. Ind. **2**. 47, 64.
3) Metallurgie **1**. 313.
4) Elch. Techn. **1904**. 24.
5) Z. Elch. **10**. 197.
6) Näheres Elch. Techn. **1904**. 167.
7) Z. anorg. Chem. **41**. 343.
8) Elch. Techn. **1904**. 167.
9) Chemikerz. **1904**. 1209.
10) Elch. a. Metall. **1904**. 582; Elch. Techn. **1904**. 44.
11) Chemikerz. Rep. **1904**. 216.

C. F. Burgess und C. Hambuechen berichteten ausführlich über elektrolytisches Eisen. Die Lektüre dieser ausgezeichneten Abhandlung, die im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann, sei jedem Interessenten aufs wärmste empfohlen.[1] Man vergleiche hierzu die Arbeit von A. Skrabal[2] über Elektrolyteisen.

Parabolspiegel. S. Cowper-Coles schrieb eine Broschüre: Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.[3]

B. J. und A. Round bringen den in der Mitte gelochten Spiegel mit der konkaven Seite nach unten in das Versilberungsbad gegenüber einer analog geformten Silberanode und lassen ihn rotieren. Etwaige Gasblasen entweichen durch das Loch.[4]

Metallisierung. F. Deutsch[5] erfand ein Verfahren zur Herst. von Metallgegenständen mit vertieften Zellen zur Aufnahme von Grubenschmelz, dadurch gekennzeichnet, daß ein leitend gemachter keramischer Körper unter Abdeckung der mit Grubenschmelz zu verzierenden Stellen mit einem galvanischen Metallüberzug versehen wird, worauf bei gewisser Dicke dieses Metallüberzuges auch die zuerst frei gelassenen Stellen mit Metall überzogen werden, so daß nachdem der Niederschlag in den tief liegenden Stellen bei weiterem Anwachsen des ersten Niederschlages eine genügende Dicke erreicht hat, die Zellen fertig gebildet sind. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß auf einem keramischen Körper die Umrisse der aufzubringenden Emaileinlagen galvanoplastisch niedergeschlagen werden und sodann der ganze Körper mit einem galvanischen Metallüberzug versehen wird, wobei die zuerst niedergeschlagenen Umrisse entsprechend mit anwachsen, derart, daß, nachdem die metallische Niederlage an allen Stellen eine gewünschte Dicke erreicht hat, durch erhöhte Umrisse allseitig begrenzte Zellen für die Einlagen gebildet sind.

J. A. Daly erfand[6] ein Verfahren zum Überziehen von nichtmetalischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit Metall dadurch gekennzeichnet, daß man in bekannter Weise auf dem Gewebe zuerst

---

1) Trans. Am. Elch. Soc. 5. 201; Chemikerz. **1904**. 540; Elch. Ind. **2**. 183.

2) Z. Elch. **10**. 749.

3) 14. Band der Monographien für Elektrochemie, W. Knapp, Halle a. S.; Z. Elch. **10**. 891. — In einem Vortrage von Krell vor der Schiffbautechnischen Gesellschaft in Berlin wird das Verfahren von S. Cowper-Coles, wohl mit Recht, äußerst ungünstig beurteilt.

4) Engl. Pat. Nr. 9531 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 718.

5) D. R.-Pat. Nr. 151265.

6) D. R.-Pat. Nr. 147340.

einen dünnen Metallüberzug erzeugt, der dann mechanisch verdichtet wird, um die Gewebefäden zusammenzupressen und geschmeidig zu machen und nun erst einen zweiten galvanischen Überzug herstellt.[1]

F. Hundhausen vorbereitet nichtleitende Gegenstände für die galvanische Plattierung durch vorangehende Verkupferung[2], indem er sie nach dem Aufbringen einer staubförmigen Zinn-Bleilegierung in ein Kupferbad taucht, wodurch sich ohne äußeren Strom oder Kontaktkörper eine dünne Kupferschicht bildet.[3]

Lithographie und Verwandtes. Ch. R. Darling machte Mitteilungen über „dünne elektrolytische Films und ihre Anwendung für Druckereien.[4]"

J. A. Dejey vervollkommnete sein im Jahrbuch **9**. 669 beschriebenes Verfahren zur Erzeugung von Druckwalzen.[5]

O. E. Strecker erhielt das D. R.-Pat. Nr. 152593 auf das im Jahrbuch **10**. 828 erwähnte lithographische Verfahren.

Wechselstromelektrolyse.

Ref. muß sich, wie im Jahrbuch **10**. 832, mit dem bloßen Hinweise auf die wichtigsten im Berichtsjahre erschienenen Arbeiten begnügen.

Eine Übersicht über die mit Metallelektroden erzielten Resultate s.[6]

Berthelot erinnert in einer Abhandlung: Anwendung von Wechselstrom in der Chemie und Theorie der durch diese bewirkten Rkk. an seine 1879 ausgeführte Arbeit über den Einfluß des Wechselstromes auf eine Glukoselsg. und schließt Erörterungen über die Einwirkung des Wechselstromes, insbesondere bei der Auflösung des Platins in KCN an.[7]

A. Brochet und J. Petit studierten den Einfluß der Wechselzahl und der Stromdichte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom, insbesondere die elektrolytische Auflsg. von Platin.[8]

---

1) Vgl. A. Forster, Engl. Pat. Nr. 24289 von 1903, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 284, Franz. Pat. Nr. 336451 und H. Keppler, Elch. Techn. **1904**. 5.

2) D. R.-Pat. Nr. 152826.

3) Vgl. U. Paoli, Chem. Centr. **2**. 674 (1904) und E. Sander, D. R.-Pat. Nr. 148257.

4) Z. Elch. **10**. 292.

5) Franz. Pat. Nr. 335941, J. Soc. Chem. Ind. **1904**. 327.

6) El. Eng. **34**. 397 (1904); Elch. Techn. **1904**. 182.

7) Chem. Centr. 2. 6 (1904); vgl. auch dieses Jahrb. S. 419.

8) Ebenda 172 und 631; J. de l'Électrolyse **5**. 1 (1904); Z. Elch. **10**. 230, 231, 557, 741, 909; Chemikerz. **1904**. 215, 499, 575, 600; vgl. dieses Jahrb. S. 414, 416, 417, 465, (639), 749.

F. Pearce und Ch. Couchet studierten die Reduktionserscheinungen bei Wechselstromelektrolyse, insbesondere der Lsgg. des Eisenalauns und der Alkalinitrate.[1]

C. Hambuechen studierte die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und geschmolzenem Natronsalpeter mit Wechselstrom.[2]

Der Inhalt einer Arbeit von M. Le Blanc und K. Schick, Elektrolyse mit Wechselstrom, deckt sich nach Z. Elch. **10**. 172 in den wesentlichsten Resultaten mit dem Vortrage von Le Blanc, ebenda **9**. 636.

R. G. van Name und L. Gräfenberg untersuchten die Knallgasbildung mit Wechselstrom. Ein bei hoher Wechselstromdichte unangreifbares, gut leitendes Elektrodenmaterial scheint nicht zu existieren.[3]

---

1) Z. Elch. **10**. 231; s. dieses Jahrb. S. 418.

2) Z. Elch. **10**. 130; Trans. Am. Elch. Soc. **4**. 105.

3) Z. Elch. **10**. 303; vgl. dieses Jahrb. S. 419.

Bücherschau.

I. Mathematik und Physik.

a) Mathematik.

Schloemilchs Handbuch der Mathematik. 2. Aufl. Herausgegeben von Prof Dr. R. Henke und Dr. R. Heger. III. Band. Höhere Mathematik. II. Teil 622 Seiten, 94 Fig. und 20 Tafeln. Verlag von J. Ambrosius Barth, Leipzig 1904. Preis geh. 20 Mk., geb. 22,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 771.)

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. Von W. Nernst und A. Schönflies. 370 Seiten, 69 Fig. 4. Aufl. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin. Preis 10 Mk., geb. 11,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11**. 100; Jahrb. **1904**. 31.)

Alte mathematische Probleme und ihre Klärung im 19. Jahrhundert. Vortrag von Prof. G. Hettner. Verlag von Deuter & Nicolas, Berlin. 18 Seiten. (Bespr. Z. Elch. **10**. 295.)

Text-book of Chemical Arithmetic von H. L. Wells. 169 Seiten. Preis geb. 5 sh. 6 d. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Vier- und fünfstellige Logarithmentafeln nebst einigen physik. Konstt. 24 Seiten. Preis kart. 0,80 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **11**. 43.)

b) Theoretische Physik.

Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik von H. von Helmholtz. Herausgegeben von A. König und C. Runge. 50 Seiten mit einem Porträt und 4 Fig. Preis geh. 3 Mk., geb. 4,50 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elch. **10**. 107; Jahrb. **1904**. 32.)

Vorlesungen über Theorie der Wärme von H. von Helmholtz. Herausgegeben von F. Richarz. XII und 419 Seiten mit 40 Fig. Preis geh. 16 Mk., geb. 17,50 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elch. **10**. 107.)

Lehrbuch der Physik. Von Prof. O. D. Chwolson. I. Band. XX und 792 Seiten. Mit 412 Abb. Preis geh. 12 Mk., geb. 14 Mk. II. Band. XXII und 1056 Seiten. Mit 658 Abb. und 3 Stereoskopen. Preis geh. 18 Mk., geb. 20 Mk. Deutsch von H. Pflaum. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902 und 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 746; Jahrb. **1904**. 35.)

Lehrbuch der Physik von Prof. Andrew Gray. Übersetzt von Prof. Dr. F. Auerbach. I. Band: Allgemeine und spezielle Mechanik. 837 Seiten mit 400 Fig. Preis geh. 20 Mk., in Leinw. 21 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Jahrb. **1904**. 34.)

Dr. J. Fricks **Physikalische Technik** oder Anleitung zu Experimentalvorträgen, sowie zur Selbstherst. einfacher Demonstrationsappp. 7. vermehrte Aufl. Von Prof. Dr. O. Lehmann. I. Band, 1. Abteilung. XX und 630 Seiten mit 2003 Abb. Preis geh. 16 Mk., geb. 18 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 832; Jahrb. **1904**. 35.)

Physikalisches Praktikum. Von E. Wiedemann und H. Ebert. 5. verbesserte und vermehrte Aufl. XXX und 590 Seiten mit 366 Abb. Preis geh. 10 Mk., geb. 11 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **11**. 43; Jahrb. **1904**. 36.)

Handbuch der Physik. Von A. Winkelmann. 2. Aufl. VI. Band, 1. Hälfte: Optik I. VIII und 432 Seiten mit 170 Abb. Preis 14 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 471; Jahrb. **1904**. 35.)

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstt. Von R. Börnstein und W. Marckwald. **Sichtbare und unsichtbare Strahlen.** 142 Seiten, 82 Abb. im Text. Preis geb. 1,25 Mk. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig-Berlin. (Bespr. Jahrb. **1904**. 40.)

Die Wissenschaft. 2. Heft. **Die Kathodenstrahlen** von Prof. G. C. Schmidt. VII und 120 Seiten mit 50 Abb. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. Preis geh. 3 Mk., geb. 3,60 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 339; Jahrb. **1904**. 37.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 40: **Experimental-Untersuchungen über Elektrizität.** Von Michael Faraday. 20. bis 23. Reihe. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. 173 Seiten. Mit 11 Fig. Verlag von Engelmann, Leipzig 1903. Preis 3 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 315.)

High-Temperatur Masurements von H. le Chatelier und O. Boudouard. Übersetzt von G. K. Burgess. 341 Seiten mit 79 Fig. Preis geb. 3 Dollar. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

c) Elektrotechnik.

Einführung in die Elektrotechnik. Die Erzeugung starker elektrischer Ströme und ihre Anwendung zur Kraftübertragung. Von Prof. Dr. Th. Erhard. 2. vermehrte und verbesserte Aufl. 200 Seiten mit 99 Fig. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. Preis geh. 4,50 Mk., geb. 5,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 247.)

Traité théorique et pratique d'électricité par Prof. H. Pécheux, avec notes additionnelles de Prof. J. Blondin, E. Néculcéa. Vorwort von J. Violle. 719 Seiten. Paris. Libraire Delagrave, 15 Rue Soufflot. (Bespr. Z. Elch. **11**. 43; Jahrb. **1904**. 38.)

Handbuch der Elektrotechnik. I. Band: **Die Elektrophysik und die Theorie des Elektromagnetismus.** Von Prof. Dr. C. Heinke und Prof. Dr. H. Ebert. II. Abteilung: Die elektrischen Ausgleichvorgänge. Der Ferromagnetismus. XX und 548 Seiten mit 355 Fig., von C. Heinke. III. Abteilung: Die Theorie des Elektromagnetismus. VIII und 83 Seiten mit 17 Fig., von H. Ebert. Preis beider Abteilungen in einem Leinwandband 25 Mk. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 247.)

Propagation de l'Électricité, histoire et théorie. Von Prof. Marcel Brillouin. 398 Seiten. Verlag von Hermann, Paris. Preis 15 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10**. 140.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 142. Fünf Abhandlungen über **Absolute elektrische Strom- und Widerstandsmessung.** Von Wilhelm Weber und Rudolf Kohlrausch. Herausgegeben von Friedrich Kohlrausch. 116 Seiten mit den Bildern von W. Weber und R. Kohlrausch und zwei Fig. Verlag von Engelmann, Leipzig 1904. Preis geb. 1,80 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 139; Jahrb. **1904**. 33.)

Theoretische Grundlagen der Starkstromtechnik. Von Prof. Ch. P. Steinmetz. Übersetzt von Ingenieur J. Hefty. 331 Seiten mit 143 Fig. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. Preis geh. 9 Mk., geb. 10 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 75.)

Die elektromagnetische Rotation und die unipolare Induktion in kritisch-historischer Behandlung. Von Dr. Siegfried Valentiner. 70 Seiten mit 11 Fig. Verlag der G. Braunschen Hofbuchdruckerei, Karlsruhe 1904. Preis 2 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 471.)

Essais industrielles des Machines électriques et des groupes électrogènes von Ingenieur F. Loppé. 280 Seiten mit 129 Fig. Verlag von Gauthier-Villars, Paris 1904. Preis 8 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10**. 376.)

Etude sur les résonances dans les réseaux de distribution par courants alternatifs. Von Ingenieur G. Chevier. 76 Seiten mit 7 Fig. Verlag von L'Eclairage électrique, Paris 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 560.)

Die asynchronen Drehstrommotoren, ihre Wirkungsweise, Prüfung und Berechnung. Von Dr. Gustav Benischke. 172 Seiten mit 112 Abb. und zwei farbigen Tafeln. Preis geh. 5,50 Mk., in Leinwand geb. 6 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **11.** 44; Jahrb. **1904.** 39.)

Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren von Silvanus P. Thompson. 2. Aufl., übersetzt von K. Streeher und F. Vesper. 395 Abb. und 15 Tafeln. 545 Seiten. Preis 20 Mk. Verlag von W. Knapp, Halle 1904. (Bespr. Jahrb. **1904.** 37.)

Elektrotechnik in Einzeldarstellung. Herausgegeben von Dr. G. Benischke. Heft 4: **Die vagabundierenden Ströme elektrischer Bahnen.** Von Dr. Carl Michalke, Ober-Ingenieur. 85 Seiten mit 34 Abb. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. Preis geh. 2,50 Mk., in Leinwand geb. 3 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 695.)

Konstruktion, Bau und Betrieb von Funkeninduktoren und deren Anwendung, mit besonderer Berücksichtigung der Röntgenstrahlen-Technik. Von Physiker Ernst Ruhmer. Nebst einem Anhang: Kurzer Überblick über die Grundzüge der Röntgentechnik des Arztes von K. B. Schürmayer. 312 Seiten, 338 Abb., 4 Tafeln. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig 1904. Preis geh. 7,50 Mk., geb. 8,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 470.)

Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung. Gemeinverständliche Darstellung. Von Dr. W. Bermbach und C. Müller. 3. umgearbeitete und vermehrte Aufl. 72 Seiten. Mit 267 Abb. Verlag von Arnold Bergsträsser. A. Kröner, Stuttgart 1904. Preis geb. 8 Mk., geh. 7 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 819; Jahrb. **1904.** 38.)

Herstellung und Instandhaltung elektrischer Licht- und Kraftanlagen. Ein Leitfaden, auch für Nichttechniker unter Mitwirkung von O. Görling und Dr. Michalke verfaßt und herausgegeben von S. Freiherr von Gaisberg. 2. verbesserte Aufl. 125 Seiten mit 54 Abb. Verlag von Julius Springer, Berlin 1904. Preis 2 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 375.)

Die Ziele der Leuchttechnik. Von Prof. Dr. Otto Lummer. 112 Seiten mit 24 Fig. Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin 1903. Preis geh. 3,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 75.)

Das elektrische Bogenlicht, seine Entwicklung und seine physikalischen Grundlagen. Von Ingenieur W. Biegon von Czudnochowski. I., II. und III. Lieferung. 290 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1904. Preis 11 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 618 und **11.** 297.)

Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom und seine Anwendungen von Berthold Monasch. 288 Seiten, 141 Fig. Preis 9 Mk. Verlag von J. Springer, Berlin 1904. (Bespr. Jahrb. **1904.** 38.)

Sammlung Göschen. **Die elektrische Telegraphie.** Von Dr. Ludwig Rellstab. 122 Seiten mit 19 Fig. Verlag von G. J. Göschen, Leipzig 1903. Preis geb. 80 Pf. (Bespr. Z. Elch. **10.** 295.)

La Télégraphie sans Fils von Prof. A. Broca. 2. verbesserte Aufl. 234 Seiten mit 52 Fig. Verlag von Gauthier-Villars, Paris 1904. Preis 4 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10.** 339.)

La Télégraphie sans Fils, l'oeuvre de Marconi. E. Guarini. 64 Seiten mit 88 Abb., Bild von Marconi. 2. Aufl. Verlag von Ramlot, Brüssel. Preis 2,50 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10.** 315.)

d) Radium und Radioaktivität.

Radio-Activity, an elementary treatise from the standpoint of the disintegration-theory. Von Fred. Soddy-Glasgow. XI und 214 Seiten mit 40 Abb. Verlag der „Electrician“ Printing and Publishing Co., London 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 440.)

Deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. L. Guttmann und Prof. Siebert. XII und 216 Seiten mit 38 Abb. Preis geh. 5,60 Mk., geb. 6,40 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 884.)

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Erstes Heft: **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen.** Von Frau Curie. Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann. VIII und 132 Seiten mit Abb. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis geh. 3 Mk., geb. 3,80 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11**. 247; Jahrb. **1904**. 36.)

Das Radium, seine Darst. und seine Eigenschaften. Von Dr. Jacques Danne. 84 Seiten mit zahlreichen Fig. Preis 2,40 Mk. Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 447.)

Radium und andere radioaktive Substanzen. Nach einem Vortrage von W. J. Hammer bearbeitet und mit zahlreichen Ergänzungen, sowie einer ausführlichen Literaturübersicht versehen von Ernst Ruhmer. 51 Seiten. Verlag von F. und M. Harrwitz, Berlin 1904. Preis 2,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 447; Jahrb. **1904**. 21.)

Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Von Prof. Dr. K. A. Hofmann-München. 2. Aufl. 76 Seiten. Preis 2 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 447.)

Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie und verwandter Disziplinen der medizinischen Elektrotechnik. Herausgegeben von Dr. Hans Kurella-Breslau und Prof. Dr. A. von Luzenberger-Neapel. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. Heft 1: **Das Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen.** Von Dr. J. Stark. 29 Seiten. Preis 0,80 Mk. (Bespr. Z. Elch **10**. 786; Jahrb. **1904**. 40.)

Heft 2: **Die Wärmestrahlung, ihre Gesetze und ihre Wirkungen.** Von Dr. Fritz Frankenhäuser. 50 Seiten. Preis 1,20 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 786; Jahrb. **1904**. 40.)

II. Chemie.

A. Anorganische, physikalische und Elektrochemie.

a) Lehrbücher, Handbücher und Unterrichtsbücher.

Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. Von W. Ostwald. II. Teil: Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbb. VIII und 292 Seiten mit 32 Abb. Preis geh. 7,20 Mk., geb. 8 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 907; Jahrb. **1904**. 10.)

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. Von W. Nernst. 4. Aufl. mit 36 Abb. XIV und 749 Seiten. Preis geh. 16 Mk. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1903. (Bespr. Z. Elch. **10**. 25; Jahrb. **1904**. 14.)

Grundlinien der anorganischen Chemie. Von W. Ostwald. 2. Aufl. (5. bis 8. Tausend). XX und 808 Seiten mit 126 Textfiguren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1904. Preis in Leinwand 16 Mk., in Halbfranz 18 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 137; Jahrb. **1904**. 11.)

Éléments de chimie inorganique. Par W. Ostwald, traduits par L. Lazard. I. Teil: Metalloïde. XI und 542 Seiten. Verlag von Gauthier-Villars, Paris 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 447.)

Einführung in die Physikalische Chemie. Von Prof. Dr. James Walker, Dundee. Nach der 2. Aufl. übersetzt von Dr. H. von Steinwehr. X und 428 Seiten mit 48 Figuren. Preis geh. 6 Mk., in Leinwand geb. 7 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10**. 263; Jahrb. **1904**. 12.)

Elements of physical Chemistry von J. L. R. Morgan. 510 S. geb. 12 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Lehrbuch der physikalischen Chemie für technische Chemiker. Von Prof. H. v. Jüptner, Wien. I. Teil: Materie und Energie. 194 Seiten mit 21 Abb.

4 Mk. II. Teil: Chem. Gleichgewicht und Reaktionsgeschw. 1. Hälfte: Homogene Systeme. 162 Seiten mit 6 Abb. 3,50 Mk. Verlag von F. Deuticke, Leipzig und Wien 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 683; Jahrb. **1904.** 13.)

Inorganic Chemistry, with Elements of physical and theoretical Chemistry J. J. D. Hinds. 651 Seiten mit 76 Fig. geb. 12 s. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Grundriß der physikalischen Chemie. Von Prof. Dr. J. Traube-Charlottenburg. VIII und 360 Seiten mit 24 Abb. Preis geh. 9 Mk., in Leinwand geb. 10 Mk. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 599; Jahrb. **1904.** 13.)

Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Dr. F. Rüdorff. Mit Holzschnitten und Spektraltafel. Ausgabe B. 13. Aufl. 289 Seiten. Verlag von H. W. Müller, Berlin 1904. Preis 3,60 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 470.)

Kurzes Lehrbuch der Chemie: Anorganische Chemie. Von Prof. Dr. F. Krafft, Heidelberg. 525 Seiten mit Holzschnitten und einer Spektraltafel. 5. Aufl. Preis geh. 9 Mk. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 26; Jahrb. **1904.** 21.)

Inorganic Chemistry. A. F. Holleman, übersetzt von H. C. Cooper. 487 Seiten mit 80 Fig. Preis 10 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York, Chapman & Hall, London.

Lois fondamentales de l'Électrochimie. Von Prof. P.-Th. Muller-Nancy. 186 S. Taschenformat. Masson & Cie., Paris (ohne Jahr). (Bespr. Z. Elch. **10.** 927; Jahrb. **1904.** 15.)

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. Von Prof. Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam. 2. Heft: Systeme aus zwei Komponenten. I. Teil. XII und 467 Seiten. Mit 149 Abb. und 2 Tafeln. Preis 12,50 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 771; Jahrb. **1904.** 12.)

Text-books of Physical Chemistry edited by Sir William Ramsay: **The Phase Rule** and its applications von A. Findlay. 313 Seiten mit 118 Figuren und 64 Seiten Einleitung: „Introduction to the study of physical chemistry" von Sir William Ramsay. Preis 5 sh. Verlag von Longmans, Green & Co., London 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 248; Jahrb. **1904.** 14.)

Grundzüge der Kristallographie. Von Prof. C. M. Viola-Rom. X und 389 Seiten mit 453 Fig. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1904. Preis 15 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11.** 135.)

Die Metalle. Von Dr. Bernhard Neumann. Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, nebst ausführlicher Produktions- und Preis-Statistik. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 422 S. Preis 16 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 89; Jahrb. **1904.** 29.)

Handbuch der Metallhüttenkunde von Dr. Karl Schnabel, Königl. Ober-Bergrat und Prof. 2. Band. Zn, Cd, Hg, Bi, Sn, Sb, As, Ni, Co, Pt, Al. 2. Aufl. 911 Seiten mit 534 Abb. im Text. Verlag von J. Springer, Berlin 1904. Preis broch. 22 Mk., geb. 24 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 375; Jahrb. **1904.** 30.)

Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht, von N. Caro-Berlin, A. Ludwig-Berlin und J. H. Vogel-Berlin, herausgeg. von J. H. Vogel. Mit 442 Abb. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 880 Seiten. (Bespr. Z. Elch. **10.** 617; Jahrb. **1904.** 16.)

Ausführliches Handbuch der Photographie. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. III. Teil: Die Photographie mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine. 5. vermehrte Aufl. XXIII und 887 Seiten mit 256 Abb. Preis 20 Mk. — IV. Teil: Die photographischen Kopierverfahren. 2. vermehrte Aufl. XV und 650 Seiten mit 113 Abb. Preis 16 Mk. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1900 und 1903. (Bespr. Z. Elch. **10.** 27; Jahrb. **1904.** 39.)

Der angehende und praktische Elektrochemiker nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Bearbeitet von Peter Gerdes. 312 Seiten mit

94 Abb. Preis brosch. 7,50 Mk., geb. 8,50 Mk. Verlag von A. Felix, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 315.)

Chemistry by observation, experiment and induction, Laboratory Manual for Students. J. J. D. Hinds. 349 Seiten mit 57 Fig. geb. 4 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar. Für Studierende der Elektrotechnik, Physik, Mathematik, physik. und Elch., Maschinenbaukunde sowie für den in der Praxis stehenden Ingenieur und Chemiker. Von Privatdozent Dr. M. Roloff-Halle und Elektroingenieur P. Berkitz-Köln. VIII und 296 S. mit 75 Fig. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1904. Preis geh. 6 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 487; Jahrb. **1904.** 28.)

b) Monographien.

Monographien über angewandte Elektrochemie. Herausgeg. von Ing. Dr. Engelhardt-Wien. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. Bd. VII: **Cyanidprozesse zur Goldgewinnung** von Manuel von Uslar unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein. 100 Seiten, 13 Tabellen im Text, 3 Tafeln. Preis 4 Mk. (Bespr. Jahrb. **1904.** 18.)

Bd. IX: **Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle** von H. Becker. Preis 6 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 839; Jahrb. **1904.** 18.)

Bd. VI: **Elektrometallurgie des Nickels** von W. Borchers. Preis 1,50 Mk. (Bespr. Jahrb. **1904.** 18.)

Bd. VIII: **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Technisch-konstruktiver Teil. Viktor Engelhardt. Mit 266 Fig. und 64 Tabellen im Text. Preis 12 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 99; Jahrb. **1904.** 18.)

Bd. V: **Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre** von Dr. W. Pfanhauser. 146 Seiten, 101 Abb. im Text. Preis 7 Mk (Bespr. Jahrb. **1904.** 17.)

Bd. X: **Die elektrolytische Raffination des Kupfers.** Von Titus Ulke, übersetzt von Viktor Engelhardt. Mit 86 Fig. und 23 Tabellen im Text. Preis 8 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 419; Jahrb. **1904.** 19.)

Bd. XI: **Die Galvanoplastik** von Dr. W. Pfanhauser. 138 Seiten, 35 Abb. im Text. Preis 4 Mk. (Bespr. Jahrb. **1904.** 19.)

Bd. XII: **Die elektrochemische Industrie Deutschlands.** Von P. Ferchland. 66 Seiten. Preis 2,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 882; Jahrb. **1904.** 19.)

Bd. XIII: **Carborundum** von Francis A. J. Fitz-Gerald, ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. 44 Seiten, 9 Fig., 3 Tabellen im Text. Preis 2 Mk. (Bespr. Jahrb. **1904.** 20.)

Bd. XIV: **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel. Mit 13 Fig. und 2 Tabellen im Text. 17 Seiten. Preis 1 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 891; Jahrb. **1904.** 20.)

Bd. XV: **Künstlicher Graphit** von Francis A. J. Fitz-Gerald, übersetzt von Dr. Max Huth. 60 Seiten, 14 Fig. und 5 Tabellen im Text. Preis 3 Mk. (Bespr. Jahrb. **1904.** 20.)

Bd. XVI: **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütteningenieur. 245 Seiten mit 59 in den Text gedruckten Abb. Preis 10 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11.** 55; Jahrb. **1904.** 20.)

Der Elektronäther. Beiträge zu einer neuen Theorie der Elektrizität und Chemie von R. T. Bürgi. 47 Seiten. Preis 1,20 Mk. Verlag von W. Junk, Berlin 1904. (Bespr. Jahrb. **1904.** 39)

Die Entwicklung der Materie, enthüllt durch die Radioaktivität von Fred. Soddy, übersetst von G. Siebert. 64 Seiten. Preis 1,60 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 447.)

Elektrizität und Materie. Von Prof. Dr. J. J. Thomson-Cambridge. Übersetzung von G. Siebert. VIII und 100 Seiten mit 19 Abb. Preis geh. 3 Mk.,

geb. 3,60 Mk. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 959; Jahrb. **1904.** 37.)

Das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik. Von Dr. G. Rudorf. Vermehrte und nach der englischen ersten Ausgabe vollständig umgearbeitete deutsche Ausgabe, übersetzt unter Mitwirkung von Dr. H. Riesenfeld. XV und 370 Seiten mit 11 Figuren. Preis 10 Mk. Verlag von L. Voss, Hamburg und Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 138; Jahrb. **1904.** 13.)

Einteilung der Elemente. Von Prof. H. Moissan. Übersetzt von Dr. Th. Zettel. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 1904. 58 Seiten. Preis brosch. 2 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 375; Jahrb. **1904.** 13.)

Die Beziehungen zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht. Ein Beitrag zur Festigung und Vervollständigung des periodischen Systemes der Elemente von Prof. Dr. W. Borchers-Aachen. 17 Seiten. Mit 8 Kurventafeln. Preis 0,80 Mk. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 771; Jahrb. **1904.** 65.)

Malerbriefe. Beiträge zur Theorie und Praxis der Malerei. Von W. Ostwald. 165 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1904. Preis 3 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 469; Jahrb. **1904.** 14.)

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie. Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytischen Dissoziationstheorie". Von Ludw. Zeschko. Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 883.)

Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Von Dr. Emil Baur, Privatdozent. Ahrenssche Sammlung. Bd. VIII, Heft 12, Seite 466 bis 488. (Bespr. Z. Elch. **10.** 27; Jahrb. **1904.** 23.)

Theorie der Hypochlorite. Von Dr. E. Abel, Wien. 61 Seiten. Preis 2 Mk. Verlag von F. Deuticke, Leipzig und Wien 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 728; Jahrb. **1904.** 16.)

Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Von C. Engler und J. Weißberg. XI und 204 Seiten. Preis geh. 6 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 746; Jahrb. **1904.** 15.)

Der Stuck- und Estrichgips. Physik.-chem. Untersuchungen von Dr. P. Rohland. Quandt & Händel, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 648.)

Allotropieën. Von Prof. Dr. Ernst Cohen. 31 Seiten. Verlag von Breijer, Utrecht 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 487.)

Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie von Dr. G. Rudorf. 80 Seiten. Ahrens' Sammlung chem. Vorträge, Bd. IX, Heft 1 u. 2. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1904. Preis 2,40 Mk. (Bespr. Z Elch. **10.** 339.)

Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung. Von Joh. Möller. Preis 4 Mk. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 747; Jahrb. **1904.** 16.)

Department of the interior Hon. Clifford Sifton, Minister. Report of the Commission appointed to investigate the different electro-thermic Processes for the smelting of iron ores and the making of steel. In operation in Europe. 223 Seiten. (Bespr. Jahrb. **1904.** 31.)

L'État actuel de l'Electroculture. Par M. E. Guarini. Verlag der Revue scientifique, Paris. 24 Seiten mit 3 Abb. Preis 1 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10.** 264.)

Modern Electrolytic Copper Refining von Titus Ulke. 170 Seiten, 58 Fig. Geb. 3 Dollars. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreiche. Von Dr. J. Schilling. Verlag von R. Oldenbourg, München 1904. 115 Seiten. Preis 12 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 295.)

Experimentelle Untersuchungen von Gasen. Von Prof. Dr. M. W. Travers-Bristol, mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, deutsch von Dr. T. Estreicher, vom Vf. und Übersetzer neu bearbeitet und erweitert. XII und 372 Seiten

mit 1 Tafel und 144 Fig. Preis geh. 9 Mk., in Leinwand geb. 10 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905. (Bespr. Z. Elch. **10.** 959.)

On the Spectra of ignited Gases and Vapours by Hittorf and Plücker. Neudruck, veranstaltet zum 80. Geburtstag Wilhelm Hittorfs, aus Philos. Trans. Roy. Soc. 1865. Mit 1 Porträt Hittorfs und 3 Tafeln. 39 Seiten. Preis 5 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 432; Jahrb. **1904.** 33.)

Die Silikatschmelzlösungen. Mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunkt-Erniedrigung. I. Über die Mineralbildung in Silikatlösungen. Von J. H. L. Voigt. 161 Seiten mit 2 Tafeln und 24 Fig. Verlag von Dybwad, Christiania. (Bespr. Z. Elch. **10.** 138.)

Die moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lösung. Vom wirtschaftlichen und technischen Standpunkte dargestellt von Dr. Ottomar Thiele. 37 Seiten. Verlag der H. Lauppschen Buchhandlung. Tübingen 1904. Preis geh. 1 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 316; Jahrb. **1904.** 21.)

Sammlung Göschen. **Allgemeine chemische Technologie.** Von Dr. Gustav Rauter. Verlag von G. J. Göschen, Leipzig 1903. 149 Seiten. Preis 80 Pf. (Bespr. Z. Elch. **10.** 315.)

Über die Verwendung zusammengesetzter Arzneien. Von Dr. José Rodríguez Carracido. Deutsch von Werner Mecklenburg. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1904. Preis 80 Pf. (Besp. Z. Elch. **10.** 935.)

B. Organische Chemie.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Bernthsen. 8. Aufl. XVIII und 593 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. (Bespr. Z. Elch. **11.** 134.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. A. F. Holleman-Groningen. 3. Aufl. X und 490 Seiten mit zahlreichen Abb. Preis 10 Mk. Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 395.)

Organic Chemistry. A. F. Holleman, übersetzt von A. J. Walker und O. E. Mott. 555 Seiten, 73 Fig. Geb. 10 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York, Chapman & Hall, London 1905.

Sammlung Göschen, Nr. 191 bis 194. **Chemie der Kohlenstoffverbindungen.** Nr. 191: Aliphatische Verbindungen, I., Nr. 192: Aliphatische Verbindungen, II., Nr. 193: Karbocyklische Verbindungen, Nr. 194: Heterocyklische Verbindungen. Von Dr. Hugo Bauer. Preis je 80 Pf. Verlagsbuchhandlung Göschen, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 883; Jahrb. **1904.** 23.)

Sammlung Göschen. **Stereochemie.** Von Privatdozent Dr. E. Wedekind. 107 Seiten, 34 Fig. Preis 80 Pf. Verlag von Göschen, Leipzig 1904. (Bespr. Jahrb. **1904.** 23.)

Grundriß der Stereochemie. Von Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. VIII und 188 Seiten. Preis geh. 5,60 Mk., geb. 6,40 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Z. Elch. **10.** 892; Jahrb. **1904.** 22.)

Materialien der Stereochemie in Form von Jahresberichten. Bearbeitet von C. A. Bischoff. Zwei Bände. 1894 bis 1898. Mit systematischem Inhaltsverzeichnis für 1894 bis 1902. Mit alphabetischem Sachregister für 1894 bis 1902. Seitenzahl 1977. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. Preis des Bandes 45 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 820; Jahrb. **1904.** 23.)

Applications of some General Reactions for Investigations of organic Chemistry. Von Lassar-Cohn. Übersetzt von J. B. Tingle. 110 Seiten. Preis geb. 1 Doll. lag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Travaux pratiques de chimie organique. Von Privatdozent Dr. F. Ullmann. Mit 23 Fig. Vve. Ch. Dunod, Paris 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 75.)

Laboratory Manual of organic Chemistry for Beginners. Von A. F. Holleman. Übersetzt von A. J. Walker. 79 Seiten. Preis 1 Dollar. Verlag von Wiley & Sons. New-York 1905.

Die Riechstoffe. Von Dr. Georg Cohn-Görlitz. (Zugleich als VI. Bd, 2. Gruppe, II. Abteilung von Bolley-Englers Handbuch der chem. Technologie.) 219 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. Preis geh. 6 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 618.)

Chemie der Eiweißkörper. Von Professor Dr. Otto Cohnheim. Zweite, vollständig neu bearbeitete Auflage. 315 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. Preis geh. 8,50 Mk., geb. 9,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 470; Jahrb. **1904**. 22.)

Contribution à l'étude des dérivés halogénés des acétones de la série grasse. Par A. Richard. Bordeaux, imprimerie G. Gounouilhou 1904. (Bespr. Z. Elch. **11**. 248.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 145: **Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffes. Untersuchungen über aromatische Verbindungen.** Von August Kekulé. Herausgegeben von A. Ladenburg. 89 Seiten. Mit 2 Fig. und 1 Tafel. Verlag von Engelmann, Leipzig 1904. Preis 1,40 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 728; Jahrb. **1904**. 22.)

C. Analytische Chemie.

Karl Heumanns **Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie** zum Gebrauch an Universitäten, Technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. O. Kühling. 3. Aufl. XXIX und 818 Seiten mit 404 Abb. Preis geh. 19 Mk., geb. 20 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. (Bespr. Z. Elch. **10**. 199; Jahrb **1904**. 27.)

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Elementar dargestellt von W. Ostwald. 223 Seiten mit 3 Fig. im Text. 4. verb. Aufl. Preis geb. 7 Mk. Verlag von W. Engelmann, Leipzig, 1904. (Bespr. Jahrb. **1904**. 24.)

Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung von Maßanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse. Von Professor Dr. Karl Friedheim. 6. gänzlich umgearbeitete Aufl. von C. F. Rammelsbergs Leitfaden für die quantitative Analyse (der Umarbeitung 2. Aufl.). 648 Seiten mit 40 Abb. und zwei Tabellen. Verlag von Karl Habel, Berlin SW. (Bespr. Z. Elch. **11**. 31; Jahrb. **1904**. 29.)

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Von Dr. Alexander Smith, Professor in Chicago. Übersetzt von Dr. F. Haber und Dr. M. Stöcker. 159 Seiten. Preis geb. 3,60 Mk. Verlag von G. Braun, Karlsruhe 1904. (Bespr. Jahrb. **1904**, 28.)

Electrochemical Analysis. Von Professor Edgar F. Smith. 3. verbesserte und erweiterte Aufl. 204 Seiten. 39 Illustrationen. Verlag von Blahiston Son & Co., Philadelphia. Preis geb. 1 Dollar 50 Cents. (Bespr. Z. Elch. **10**. 40; Jahrb. **1904**. 28.)

Chemisch-technische Bibliothek: Bd. 278. **Die analytischen Reaktionen** der technisch-wichtigen Elemente. Mit Anhang: Anleitung zur Aufsuchung und Trennung der Elemente. Von Dr. Alexander Just. 136 Seiten mit 19 Abb. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1904. Preis geh. 2 Mk., geb. 2,80 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10**. 471; Jahrb. **1904**. 29.)

Analytical Chemistry. Von F. P. Treadwell, übersetzt von W. T. Hall. 1120 S. Preis geb. 29 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage. Von Prof. Dr. R. Abegg und Privatdozent Dr. W. Herz. 129 Seiten. Mit drei Tabellen im Buchdeckel. 2. Aufl. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. Preis geb. 3,80 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11**. 100; Jahrb. **1904**. 27.)

Chemisches Praktikum für Mediziner. Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht auf physik.-chem. Grundlage. Von Privatdozent Dr. A. Gutbier. 100 Seiten. Verlag von C. C. Hirschfeld, Leipzig 1904. Preis 2,20 Mk., geb. 2,80 Mk. (Bespr. Z. Elch. **11**. 115; Jahrb. **1904**. 28.)

Sammlung Göschen, Nr. 221. **Maßanalyse.** Von Dr. Otto Röhm. 86 Seiten mit 14 Fig. Preis 80 Pf. Verlagsbuchhandlung Göschen, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 885; Jahrb. **1904.** 24.)

Sammlung Göschen, Nr. 195: **Technisch-chemische Analyse.** Von Prof. Dr. G. Lunge. 125 Seiten mit 16 Abb. Verlag der G. J. Göschenschen Verlagshandlung, Leipzig 1904. Preis 80 Pf. (Bespr. Z. Elch. **10.** 375; **Jahrb. 1904.** 26.)

Technochemical Analysis. Von G. Lunge. Übersetzt von A. J. Cohn. 136 Seiten. Preis 1 Dollar. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Technical Methods of Ore Analysis. A. H. Low. 273 Seiten, 14 Fig. Preis geb. 12 sh. 6. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Mit Benutzung der früheren, von Dr. F. Böckmann bearbeiteten Auflagen und unter Mitwirkung von E. Adam, F. Barnstein, Th. Beckert, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. von Eckenbrecher, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. von Lippmann, E. Markwald, J. Messner, J. Pässler, O. Pfeifer, O. Pufahl, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch und C. W. Winkler herausgegeben von Prof. Dr. Georg Lunge. 5. vollständig neu bearbeitete und vermehrte Aufl. I. Band. 953 Seiten. Mit 180 Abb. II. Band. 842 Seiten mit 153 Abb. Verlag von Julius Springer, Berlin 1904. Preis geh. 20 Mk., geb. 22 Mk. resp. 16 Mk. und 18 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 851 und **11.** 44; Jahrb. **1904.** 25.)

Manual of Assaying, the fire Assay of Au, Ag and Pb, Amalgamation and Chlorination. Von A. S. Miller. 3. Aufl. 148 Seiten, 40 Fig. Preis geb. 1 Dollar. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Notes on Assaying and Metallurgical Laboratory Experiments von R. W. Lodge. 287 Seiten. Preis geb. 3 Dollar. Verlag von Wiley & Sons, New-York 1905.

Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse von Dr. Leo F. Guttmann. 43 Seiten. Preis geh. 2,40 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Jahrb. **1904.** 29.)

III. Biographie, Bibliographie und Sammlungen, Verschiedenes.

Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch. IV. Band (1883 bis zur Gegenwart). Von Prof. Dr. A. J. v. Oettingen. Lieferung 16, 17, 22, 23, 24, Seite 1513 bis 1718. Preis 6 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 99 und 884.)

Kahlbaums Monographien aus der Geschichte der Chemie. VIII. Heft: **Justus von Liebig und Friedrich Mohr** in ihren Briefen von 1834 bis 1870, mit Glossen. Herausgegeben in Gemeinschaft mit Merckens und Baragiola von Prof. G. W. A. Kahlbaum, Basel. Mit zwei Bildnissen. LVIII und 274 Seiten. Preis geh. 8 Mk., geb. 9,30 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 746.)

Die Begründung der Lehre von Magnetismus und Elektrizität durch Dr. William Gilbert († 1603). Von Franz M. Feldhaus. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1904. 35 Seiten. (Bespr. Z. Elch. **10.** 176.)

Wilhelm Ostwald. Von P. Walden. VI und 120 Seiten mit zwei Heliogravüren und einer Bibliographie. Preis 4 Mk. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 137.)

Festschrift zu Ludwig Boltzmanns 60. Geburtstag. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. 930 Seiten mit 101 Abb., einem Porträt und zwei Tafeln. Preis 18 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 295.)

Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhalts (1887 bis 1903) von Wilhelm Ostwald. X und 468 Seiten. Preis 8 Mk. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 772.)

Gesammelte Abhandlungen von Robert Bunsen. Herausgegeben von W. Ostwald und M. Bodenstein. Drei Bände mit zusammen etwa 2000 Seiten und etwa 280 Fig. und Tafeln. Preis 54 Mk., für die Mitglieder der Bunsen-Gesellschaft 36 Mk. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **11.** 31; Jahrb. **1904.** 31.)

Die für Technik und Praxis wichtigsten physikalischen Größen in systematischer Darst., sowie die algebraische Bezeichnung der Größen, physikalische Maßsysteme, Nomenklatur der Größen und Maßeinheiten. Von Olof Linders. 396 Seiten mit 43 Textfig. und mehreren Tabellen. Verlag von Jäh & Schunke, Leipzig 1904. Preis 10 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 446; Jahrb. **1904.** 33.)

Ready Reference Tables. Band I. Größen für jede gebräuchliche Maßeinheit nach den festgesetzten Grundlagen der Vereinigten Staaten übersichtlich zusammengestellt, für Ingenieure, Physiker, Studierende, Mechaniker usw. von Carl Hering, M.'E. Erste Auflage. Erstes Tausend. 196 Seiten. Verlag von John Wiley & Sons, New-York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1904. Preis in rotem Leder 10 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 616.)

Bibliographie der deutschen naturwissenschaftlichen Literatur. Herausgegeben im Auftrage des Reichsamtes des Innern vom deutschen Bureau der Internationalen Bibliographie in Berlin. Verlag von Hermann Paetel, Berlin. (Bespr. Z. Elch. **11.** 44.)

Die Zeitalter der Chemie in Wort und Bild. Von Dr. Albert Stange. 1., 2. und 3. Lieferung. Verlag von Paul Schimmelwitz, Leipzig. Preis pro Lieferung 1,50 Mk. (Bespr. Z. Elch. **10.** 376 und 618.)

Unsere heutigen Weltanschauungen. Einige Bemerkungen zur modernen Theorie der Materie. Von Ministerpräsident A. J. Balfour. Übersetzt von Ernst. 36 Seiten. Preis 1 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 891.)

I Problemi Chimici del nuovo secolo. Von G. Ciamician. Attualità scientifiche Nr. 2. 66 Seiten. Nic. Zanichelli, Bologna 1903. (Bespr. Z. Elch. **10.** 26.)

Violets Studienführer. **Wie studiert man Chemie?** Ein Ratgeber für alle, die sich dieser Wissenschaft widmen. Von Dr. Paul Krische. 174 Seiten. Preis 2,50 Mk. Verlag von W. Violet, Stuttgart. (Bespr. Z. Elch. **11.** 42; Jahrb. **1904.** 15.)

Das chemische Laboratorium des Kaiserl. Gesundheitsamtes auf der Weltausstellung in St. Louis 1904. 135 Seiten mit 20 Abb. Preis 1,20 Mk. Verlag von J. Springer, Berlin. (Bespr. Z. Elch. **10.** 892.)

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. IX. Band, 6. und 7. Heft: **Das deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums.** Von Dr. Gustav Rauter. 276 Seiten. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 618).

Recht, Wirtschaft und Technik. Ein Beitrag zur Frage der Ingenieurausbildung. Von Dr. Hermann Beck. 42 Seiten. Verlag von O. V. Böhmert, Dresden 1904. Preis 80 Pf. (Bespr. Z. Elch. **10.** 600.)

IV. Regelmäßig erscheinende Werke.

Annuaire pour l'an 1905, publié par le Bureau des longitudes. Avec des notices scientifiques. 669 Seiten. Verlag von Gauthier-Villars, Paris, Imprimeur-Libraire du bureau des longitudes. Preis 1,50 Fr. (Bespr. Z. Elch. **11.** 116.)

Notices sur l'électricité. Extraites de l'Annuaire du Bureau des Longitudes. Electricité statique et dynamique. Production et transport de l'énergie électrique. Von A. Cornu. Mit einer Vorrede von A. Potier. Verlag von Gauthier-Villars, Paris 1904. 274 Seiten mit 37 Fig. Preis 5 Fr. (Bespr. Z. Elch. **10.** 868.)

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. XIII. Jahrgang. 1903. 600 Seiten. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 819.)

Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. I. Heft. Preis 9 **Mk.** (Bespr. Z. Elch. **10.** 78.)

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Unter Mitarbeit von Arrhenius, P. und S. Curie, Elster und Geitel, Giesel, K. Hofmann, Marckwald, Rutherford, Soddy, W. Wien und besonderer Mitwirkung von Becquerel und Sir William Ramsay herausgegeben von J. Stark-Göttingen. Erscheint in Heften, deren vier einen Band zum Preise von 12 bis 16 **Mk.** bilden. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 959 und **11.** 155.)

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1903. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 17. Jahrgang. IX und 717 Seiten. Mit 220 Abb. und 27 Kunstbeilagen. Preis 8 Mk. Verlag von W. Knapp. Halle a. S. 1903. (Besprochen Z. Elch. **10.** 40.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluß des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Eales, Hartenheim, Martens, Perlewitz, Sprenger, Stade und Starck herausgegeben von Dr. K. Strecker. 17. Jahrgang, das Jahr 1903. Verlag von Julius Springer, Berlin 1904. Ganzer Jahrgang 1244 Seiten. (Bespr. Z. Elch. **10.** 107, 295 und 891.)

Jahrbuch des Photographen und der photographischen Industrie 1904. Zweiter Jahrgang. Herausgegeben von G. H. Emmerich. 488 Seiten mit 119 Fig. Preis 3 Mk. Verlag von G. Schmidt, Berlin W. (Bespr. Z. Elch. **10.** 137.)

Elektro-Ingenieur-Kalender 1905. Herausgegeben von Arthur H. Hirsch und Franz Wilking. V. Jahrgang. 308 Seiten. Verlag von O. Coblentz, Berlin. Preis 2,50 **Mk.** (Bespr. Z. Elch. **10.** 140 und **11.** 154.)

Armour Institute of Technology, Chicago, gegründet von Ph. D. Armour. Kalender für 1904/1905. 183 Seiten mit dem Bilde des Gründers und einem Plan. Verlag der Armour Institute of Technology Press, Chicago 1904. (Bespr. Z. Elch. **10.** 248 und 786.)

Die für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften.

	Band
Acetylen in Wissenschaft und Industrie	7
American chemical Journal	31. 32
American Journal of science	[4] 17. 18
Annalen der Chemie (Lieb. Ann.)	330—336
Annalen der Physik (Drudes Ann.)	[4] 12—15
Annales de Chimie et de Physique	[8] 1—3
Archives neerlandaise des sciences exactes et naturelles	[2] 9
Atti della associazione elettrotechnica italiana	9
Atti delle R. Acad. dei Lincei Roma	[5] 13 I u. II
Beiblätter zu den Annalen der Physik	28
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	63
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	37
Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft	2
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	1904
Bulletin de la Société chimique de Paris	[3] 31—32
Centralblatt für Akkumulatoren	5
Chemical News	89 u. 90
Chemiker-Zeitung	28
Chemische Industrie	27
Chemisches Centralblatt	1904 I u. II
Chemische Zeitschrift	3

	Band
Comptes rendus de l'Academie des sciences	138. 139
Eclairage électrique	41
Electrical Magazine	1—2
Electrical Review	44—45
Electrical World and Engeneer	43—44
Electrician (Amerika)	16
Electricien	27—28 (?)
Electrochemical Industry	2
Elektrochemische Zeitschrift	10. 11
Elektrotechnische Zeitschrift	21
Elektrotechnischer Anzeiger	21
Engineering and Mining Journal	77—78
Engineering Magazin and intern. Rev.	25—27
Gazetta chimica italiana	33 II. 34 I u. II
Genie civile	44—45
Göttinger Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften	1904
Industrie Electrochimique	8
Journal de chemie physique	2
Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	35—36
Journal für praktische Chemie	69—70
Journal Instit. Electr. Engeneer	33. 34
Journal of physical Chemistry	7—8
Journal of sciences (Silliman)	17, 18
Journal of the american Chemical Society	25—26
Journal of the Chemical Society (London)	83—86
Journal of the Franklin Institut	157—158
Journal of the Society of Chemical Industry	23
Liebigs Annalen, siehe Annalen der Chemie.	
L'industria chimica	6
Metallurgie	1
Mining Magazine	10—11
Mois scientifique et industriel	6
Monatshefte für Chemie	25
Moniteur scientifique	[4] 18 I u. II
Österreichische Chemiker-Zeitung	7
Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	52
Philosophical Magazine	[6] 7. 8
Physikalische Zeitschrift	5
Proceedings Instit. Electri-Engeneer	23
Proceedings of the Chemical Society (London)	20
Proceedings of the Royal Society	73. 74
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	23
Revue électrique	2
Revue général de Chim. pure et appl.	[6] 7
Revue général des sciences pures et appl.	15
Revue technique	25
Science abstracts	7
Sitzungsberichte der k. k. preuß. Akademie d. Wissenschaft in Berlin	1904
Technol. Quaterly	17
Transactions of the American electrochemical society	5. 6.
Zeitschrift für analytische Chemie	43
„ „ angewandte Chemie	17
„ „ anorganische Chemie	38—42
„ „ Elektrochemie	10
„ „ Instrumentenkunde	24
„ des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins	56
„ für physikalische Chemie	46—49
„ „ physikalischen und chemischen Unterricht	17
„ „ physiologische Chemie	40—43

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten, für S. 837—849 auf Bücher- und Zeitschriftenschau ohne besprechenden Text.)

Sach-Register.

(Die chemischen Verbindungen sind unter dem Namen des positiven Teiles zu suchen, z. B. Natriumchlorid, nicht Kochsalz oder Chlornatrium, Alkalichlorid und nicht Chloralkali usw. Ausgenommen sind sehr gebräuchliche Worte wie Salzsäure usw.)

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.





